

**Honeycomb structure and process for production thereof**

Patent Number: ☐ US2004097370  
Publication date: 2004-05-20  
Inventor(s): ICHIKAWA SHUICHI [JP]; MASUKAWA NAOSHI [JP]  
Applicant(s):  
Requested Patent: ☐ JP2003155908  
Application Number: US20030467455 20030807  
Priority Number(s): WO2002JP11903 20021115; JP20010353976 20011120  
IPC Classification: B01J35/04; B01D46/00; B32B3/12  
EC Classification: B01D39/20K, B01D53/88B, B01J35/04, B28B1/00B, C04B38/00B, F01N3/022B, F01N3/28B4B  
Equivalents: AU2002343806, ☐ EP1447535, ☐ WO03044338

**Abstract**

A honeycomb structure 1 formed by bonding into one piece, via a bonding layer 8; a plurality of honeycomb segments 12, the honeycomb segment having an outer wall 7, partition walls 2 provided inside the outer wall, and a large number of through-holes 3 divided by the partition walls 2 and extending in the axial direction of the segment is provided. The honeycomb structure characterized by comprising the outer wall 7 and the bonding layer 8 having a relation of  $d/[(\kappa_{paa}/d_a) + (\kappa_{pC}/d_c)] \geq \kappa_{paa} = d/[(\kappa_{paa}/d_a) + (\kappa_{pC}/d_c)] \times 0.6$  wherein  $\kappa_{pC}$  (W/mK) and  $d_c$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of the outer wall 7,  $\kappa_{paa}$  (W/mK) and  $d_a$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of the bonding layer 8 formed on the outer wall 7, and  $\kappa_{paa}$  (W/mK) and  $d$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of a layer which is the sum of the outer wall and the bonding layer; and a process for production thereof are provided. The honeycomb structure can prevent excessive temperature increase and is superior in durability.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-155908

(P2003-155908A)

(43) 公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	特許出願公開番号 (参考)
F 0 1 N 3/02	3 0 1	F 0 1 N 3/02	3 0 1 B 3 G 0 9 0
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 D 0 1 9
53/94		B 0 1 J 35/04	3 0 1 J 4 D 0 4 8
B 0 1 J 35/04	3 0 1	B 0 1 D 53/36	1 0 3 C 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-353976 (P2001-353976)

(22) 出願日 平成13年11月20日 (2001.11.20)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 市川 周一

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 梶川 直

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

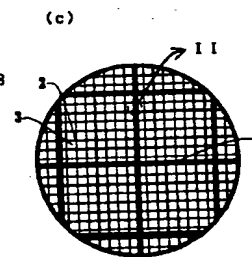
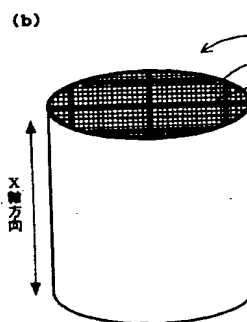
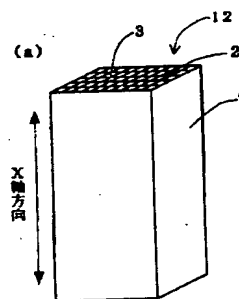
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハニカム構造体及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 温度の過度な上昇を抑制でき、耐久性に優れ、特にDPFとして用いた場合にスート再生可能な限界スート量の値が高いハニカム構造体及びその製造方法を提供することである。

【解決手段】 外周壁7と、外周壁の内側に配置された隔壁2と、隔壁2により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔3とを有する複数のハニカムセグメント12が、接合層8を介して接合一体化されてなるハニカム構造体1である。外周壁7の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa_c$  (W/mK) 及び $d_c$  (cm)、前記外周壁7上に形成されている接合層8の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa_a$  (W/mK) 及び $d_a$  (cm)、前記外周壁と前記接合層とを合わせた層の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa$  (W/mK) 及び $d$  (cm) とした場合に、 $d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.6$  の関係である外周壁7及び接合層8を含むことを特徴とするハニカム構造体1及びその製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔とを有する複数のハニカムセグメントが、接合層を介して接合一体化されてなるハニカム構造体であって、前記外周壁の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa c$  ( $W/mK$ ) 及び $d c$  ( $cm$ )、前記外周壁上に形成されている接合層の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa a$  ( $W/mK$ ) 及び $d a$  ( $cm$ )、前記外周壁と前記接合層とを合わせた層の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa$  ( $W/mK$ ) 及び $d$  ( $cm$ ) とした場合に、

$$d / \{ (\kappa a / d a) + (\kappa c / d c) \} \geq \kappa \geq d / \{ (\kappa a / d a) + (\kappa c / d c) \} \times 0.6$$

の関係である外周壁及び接合層を含むことを特徴とするハニカム構造体。

【請求項2】 外周壁が粒子状物質Sを含む焼成原料の焼成により形成され、前記接合層が、前記粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。

【請求項3】 前記接合層が、前記粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含み外周壁上に直接形成されている中間層と、接着層とを含むことを特徴とする請求項2に記載のハニカム構造体。

【請求項4】 接合層が、 $25^\circ C$ において $70 dyn/cm$ 以下の表面張力を有する液体を含む原料から形成された層を含むことを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項5】 接合層の原料に含まれる前記液体が、 $25^\circ C$ において、密度が $0.9 \sim 1.1 g/cm^3$ の液体であって水よりも小さい表面張力を有する有機物と、水とを含むことを特徴とする請求項4に記載のハニカム構造体。

【請求項6】 接合層がセラミックスを含むことを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項7】 ハニカムセグメントが、炭化珪素又は珪素-炭化珪素複合材料を主成分とすることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項8】 ハニカムセグメントにおける所定の流通孔の開口部が一の端面において封止され、残余の流通孔の開口部が他の端面において封止されていることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項9】 ハニカム構造体の70容量%以上が、断面積が $900 mm^2 \sim 10000 mm^2$ であるハニカムセグメントから構成されていることを特徴とする請求項1乃至8の何れか1項に記載のハニカム構造体。

【請求項10】 外周壁と、前記外周壁の内側に配置さ

れた隔壁と、前記隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔とを有するハニカムセグメントを形成する形成工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する接合工程とを含む請求項1乃至9の何れか1項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、前記形成工程が、粒子状物質Sを含む焼成原料を焼成する焼成工程を含み、前記接合工程が接合層を形成するための接合剤を外周壁上に施与する工程とハニカムセグメントを一体化する工程とを含み、かつ前記接合剤が、前記焼成原料中の粒子状物質Sの平均粒子径に対して、 $1/100 \sim 1/2$ の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項11】 接合工程が接合層を形成するための接合剤を施与する前記工程が、ハニカムセグメントの外周壁上に、少なくとも1層の中間層を形成するための中間層剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着層を形成するための接着剤を施与する工程とを含むことを特徴とする請求項10に記載のハニカム構造体の製造方法。

20 【請求項12】 外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔とを有するハニカムセグメントを形成する形成工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する接合工程とを含む請求項1乃至9の何れか1項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、前記接合工程が、少なくとも1層の接合層を形成するための接合剤を外周壁上に施与する工程と、ハニカムセグメントを一体化する工程とを含み、前記接合剤が、 $25^\circ C$ において $70 dyn/cm$ 以下の表面張力を有する液体を含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項13】  $25^\circ C$ において $70 dyn/cm$ 以下の表面張力を有する前記液体が、 $25^\circ C$ において、密度が $0.9 \sim 1.1 g/cm^3$ の液体であって水よりも小さい表面張力を有する有機物と、水とを含むことを特徴とする請求項12に記載のハニカム構造体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】 本発明は、内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子捕集フィルター等に用いられるハニカム構造体に関し、特に温度の過度の上昇を抑制でき、温度分布のばらつきが少なく耐久性に優れたハニカム構造体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子の捕集フィルター等にハニカム構造体が用いられている。

50 【0003】 この様な目的で使用されるハニカム構造体は、一般に、図5(a)及び(b)に示すように、隔壁2により仕切られた、X軸方向に貫通する多数の流通

孔3を有し、端面が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔3が互いに反対側となる一方の端部で封止された構造を有する。この様な構造を有するハニカム構造体において、被処理流体は流入側端面42が封止されていない流通孔3、すなわち流出孔側端面44で端部が封止されている流通孔3に流入し、多孔質の隔壁2を通過して隣の流通孔3、すなわち流入孔側端面42で端部が封止され、流出孔側端面44が封止されていない流通孔3から排出される。この際隔壁2がフィルターとなり、例えばディーゼルエンジンから排出されるスート（ス）などが隔壁に捕捉され隔壁上に堆積する。この様に使用されるハニカム構造体は、排気ガスの急激な温度変化や局所的な発熱によってハニカム構造内の温度分布が不均一となり、ハニカム構造体にクラックを生ずる等の問題があった。特にディーゼルエンジンの排気中の粒子状物質を捕集するフィルター（以下DPFという）として用いられる場合には、溜まったカーボン微粒子を燃焼させて除去し再生することが必要であり、この際に局所的な高温化がおこり、再生温度の不均一化による再生効率の低下及び大きな熱応力によるクラックが発生しやすいという問題があった。また、再生時の温度分布が均一でないために、フィルター全体にわたり最適温度とすることが難しく、再生効率の向上を図ることが困難であった。

【0004】 このため、ハニカム構造体を複数に分割したセグメントを接合材により接合する方法が提案された。例えば、米国特許第4335783号公報には、多数のハニカム体を不連続な接合材で接合するハニカム構造体の製造方法が開示されている。また、特公昭61-51240号公報には、セラミックス材料よりなるハニカム構造のマトリックスセグメントを押出し成形し、焼成後その外周部を加工して平滑にした後、その接合部に焼成後の鉱物組成がマトリックスセグメントと実質的に同じで、かつ熱膨張率の差が800℃において0.1%以下となるセラミックス接合材を塗布し、焼成する耐熱衝撃性回転蓄熱式が提案されている。また、1986年のSAE論文860008には、コーゼライトのハニカムセグメントを同じくコーゼライトセメントで接合したセラミックスハニカム構造体が開示されている。更に特開平8-28246号公報には、ハニカムセラミックス部材を少なくとも三次元的に交錯する無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子からなる弾性質シール材で接着したセラミックスハニカム構造体が開示されている。また、熱伝導率が高く、耐熱性の高い炭化珪素系の材料等を用いてハニカム構造体を作ることにより局所的な高温化を防止し、熱応力によるハニカム構造体の破損を防止することも試みられている。

【0005】 しかしながらセグメント化することにより、及び／又は炭化珪素系の材料のように耐熱性の高い材料を用いることにより熱応力による破損はある程度抑制できるものの、ハニカム構造体の外周部と中心部の温

度差を解消することはできず、均一な再生による耐久性の向上という点では不十分であった。また、再生時における局所的な発熱が生じる場合もあった。

【0006】 また、特開2001-162119公報には、シール材層（接合層）の厚さが0.3～5mmであって、かつその熱伝導率が0.1～10W/mKのセラミックスフィルタ集合体とすることで、全体の温度を均一化し部分的な燃え残りが生じにくいフィルターが開示されている。しかしながら接合層厚さと熱伝導率を一定範囲にすることにより、部分的な燃え残りをなくしスートの再生効率を上げることはできるものの、局所的に高温発熱したときに発生する温度勾配を抑制し熱応力を抑えるには十分ではなく、スート再生可能な限界スート量の向上という点では不十分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、温度の過度な上昇を抑制でき、耐久性に優れ、特にDPFとして用いた場合にスート再生可能な限界スート量の値が高いハニカム構造体及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は第1に、外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔とを有する複数のハニカムセグメントが、接合層を介して接合一体化されてなるハニカム構造体であって、前記外周壁の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa_c$  (W/mK) 及び $d_c$  (cm)、前記外周壁上に形成されている接合層の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa_a$  (W/mK) 及び $d_a$  (cm)、前記外周壁と前記接合層とを合わせた層の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa$  (W/mK) 及び $d$  (cm) とした場合に、 $d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.6$  の関係である外周壁及び接合層を含むことを特徴とするハニカム構造体を提供するものである（第1の発明）。

【0009】 第1の発明において、外周壁が粒子状物質Sを含む焼成原料の焼成により形成され、前記接合層が、前記粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことが好ましく、前記接合層が、前記粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含み外周壁上に直接形成されている中間層と、接着層とを含むことが更に好ましい。また、第1の発明において、接合層が、25℃において70dyn/cm以下の表面張力を有する液体を含む原料から形成された層を含むことが好ましく、接合層の原料に含まれる前記液体が、25℃において、密度が0.9～1.1g/cm<sup>3</sup>の液体であって水よりも小さい表面張力を有する有機物と、水とを含むことが

更に好ましい。また、接合層がセラミックスを含むことが好ましく、ハニカムセグメントが、炭化珪素又は珪素-炭化珪素複合材料を主成分とすることが好ましい。また、ハニカムセグメントにおける所定の流通孔の開口部が一の端面において封止され、残余の流通孔の開口部が他の端面において封止されていることが好ましく、ハニカム構造体の70容量%以上が、断面積が900mm<sup>2</sup>~10000mm<sup>2</sup>であるハニカムセグメントから構成されていることが好ましい。

【0010】 本発明は第2に、外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔とを有するハニカムセグメントを形成する形成工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する接合工程とを含む第1の発明（請求項1乃至9の何れか1項に記載）のハニカム構造体の製造方法であって、前記形成工程が、粒子状物質Sを含む焼成原料を焼成する焼成工程を含み、前記接合工程が接合層を形成するための接合剤を外周壁上に施与する工程とハニカムセグメントを一体化する工程とを含み、かつ前記接合剤が、前記焼成原料中の粒子状物質Sの平均粒子径に対して、1/100~1/2の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである（第2の発明）。第2の発明において、接合層を形成するための接合剤を施与する前記工程が、ハニカムセグメントの外周壁上に、少なくとも1層の中間層を形成するための中間層剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着層を形成するための接着剤を施与する工程とを含むことが好ましい。

【0011】 本発明は第3に、外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔とを有するハニカムセグメントを形成する形成工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する接合工程とを含む第1の発明（請求項1乃至9の何れか1項に記載）のハニカム構造体の製造方法であって、前記接合工程が、少なくとも1層の接合層を形成するための接合剤を施与する工程と、ハニカムセグメントを一体化する工程とを含み、前記接合剤が、25℃において70dyn/cm以\*

$$\kappa/d = \{(\kappa_a/d_a) + (\kappa_c/d_c)\} \times X \quad (1)$$

（ここで、 $X=0\sim1$ ）

【0016】 式（1）において、 $X$ は界面における熱伝達の割合を示し、 $X=1$ であれば界面における熱抵抗のロスなしに熱が伝導することを示し、 $X=0$ であれば界面において熱が完全に遮断されていることを示す。 $X$ の値が0.6より小さいと、接合層8の熱伝導率の値に依らず、界面での熱抵抗が大きくなることでハニカム構造体内での温度分布が不均一になり、熱応力の発生によりハニカム構造体にクラックが生じやすくなる。したがって、 $X$ の値を0.6以上、好ましくは0.8以上、更

\*下の表面張力を有する液体を含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである（第3の発明）。第3の発明において、25℃において70dyn/cm以下の表面張力を有する前記液体が、25℃において、密度が0.9~1.1g/cm<sup>3</sup>の液体であって水よりも小さい表面張力を有する有機物と、水とを含むことが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】 以下、図面にしたがって、本発明のハニカム構造体及びハニカム構造体の製造方法を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、以下において断面とは、特に断りのない限り流通孔方向（ $X$ 軸方向）に対する垂直の断面を意味する。

【0013】 第1の発明のハニカム構造体1は、例えば図1(a)、(b)及び(c)に示すように、外周壁7と、外周壁7の内側に配置された隔壁2と、隔壁2により仕切られた、 $X$ 軸方向に貫通する多数の流通孔3とを有する複数のハニカムセグメント12が、接合層8を介して接合一体化されてなるハニカム構造体である。

【0014】 第1の発明の重要な特徴は、ハニカム構造体が、例えば図2に示すように、外周壁7の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa_c$  (W/mK) 及び $d_c$  (cm)、外周壁7上に形成されている接合層8の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa_a$  (W/mK) 及び $d_a$  (cm)、外周壁7と接合層8とを合わせた層の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa$  (W/mK) 及び $d$  (cm)とした場合に、 $d/\{(\kappa_a/d_a) + (\kappa_c/d_c)\} \geq \kappa \geq d/\{(\kappa_a/d_a) + (\kappa_c/d_c)\} \times 0.6$ という関係が成り立つ外周壁7及び接合層8を含むことである。なお本発明において、熱伝導率は厚み方向の熱伝導率を意味する。

【0015】 外周壁7の厚みを $d_c$  (cm)、該外周壁7上に形成されている接合層8の厚みを $d_a$  (cm)とすると、この両者を合わせた層（以下、外接層という）9の厚み $d$  (cm)は、 $d = d_a + d_c$ となる。また、外周壁7の熱伝導率を $\kappa_c$  (W/mK)、接合層8の熱伝導率を $\kappa_a$  (W/mK)とすると、外接層9の熱伝導率 $\kappa$  (W/mK)は、直列の関係の複合則から、以下の関係式で表される。

$$\kappa/d = \{(\kappa_a/d_a) + (\kappa_c/d_c)\} \times X \quad (1)$$

に好ましくは0.9以上とすることにより、ハニカムセグメント間の熱の伝導がスムーズに行われ、ハニカム構造体内の温度分布の均一化を図ることができる。

【0017】 すなわち、 $d/\{(\kappa_a/d_a) + (\kappa_c/d_c)\} \geq \kappa \geq d/\{(\kappa_a/d_a) + (\kappa_c/d_c)\} \times 0.6$ 、好ましくは、 $d/\{(\kappa_a/d_a) + (\kappa_c/d_c)\} \geq \kappa \geq d/\{(\kappa_a/d_a) + (\kappa_c/d_c)\} \times 0.8$ 、更に好ましくは、 $d/\{(\kappa_a/d_a) + (\kappa_c/d_c)\} \geq \kappa \geq d/\{(\kappa_a/d_a) + (\kappa_c/d_c)\} \times 0.9$ という関係であることによ

(5)

り、ハニカム構造体内の温度分布の均一化を図ることができる。

【0018】 第1の発明のハニカム構造体は、上述の関係式を満たす外周壁及び接合層を含むことが必要であるが、接合層とその両側の外周壁が何れも上述の関係式を満たすことが好ましい。また、第1の発明において、ハニカムセグメントの接合層が形成されている外周壁の50容量%以上、更に好ましくは70容量%以上、さらににより好ましくは90容量%以上が、その外周壁上に形成されている接合層と上述の関係を満たすことが好ましい。最も好ましくは、総ての外周壁が、その外周壁上に形成されている接合層と上記の関係式を満たすことである。

【0019】 上述の関係を満足させるため、すなわち外周壁と接合層との界面における熱抵抗を減少させるための好ましい実施形態は、例えば外周壁が粒子状物質Sを含む焼成原料の焼成により形成され、接合層が、粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含む構成とすることである。外周壁が粒子状物質Sを含む原料の焼成により形成される場合、外周壁の表面には一般に開気孔や凹凸が生じるが、この場合に、接合層が、外周壁の原料である粒子状物質Sの平均粒子径より小さい平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことにより、粒子状物質が外周壁表面の開気孔や凹部に入り込み、アンカー効果により中間層と外周壁との密着性が改善され、界面における熱抵抗を減少させることができる。粒子状物質Aは、大きすぎても小さすぎても十分なアンカー効果は得られず、粒子状物質Aの好ましい平均粒子径は、粒子状物質Sの $1/100 \sim 1/2$ 、更に好ましくは $1/75 \sim 1/5$ 、最も好ましくは $1/50 \sim 1/10$ の範囲である。

【0020】 更に、図3に示すように、接合層8が少なくとも1層の接着層82と外周壁7に接する中間層84を含む構成とすることが好ましい。この様な構成とし、中間層84が上述の範囲の粒子径を有する粒子状物質Aを含む構成とすることにより、接着層82には適切な接合強度を持たせるとともに、中間層84が接着層82と外周壁7との密着性を改善することができ、界面における熱抵抗を更に減少させることができる。

【0021】 第1の発明のハニカム構造体は、図3に示すように、接合層8の両側に外周壁7が存在するため、中間層84を備える場合、中間層84は接合層8の両外側に2層あることが好ましい。この実施形態において、中間層84は、外周壁7と接していること、すなわち外周壁7上に直接形成されていることが必要であるが、中間層は接着層と外周壁との間に2層以上形成されていても良く、この場合には、外周壁上に直接形成されている中間層が上述の範囲の粒子径を有する粒子状物質Aを含む外周壁との密着性が良好な組成とし、接着層と

接している中間層は接着層との密着性が良い組成とし、順次組成を変化させることが好ましい。

【0022】 また、界面における熱抵抗を減少させる別の好ましい実施形態は、接合層が、25℃において、 $70 \text{ dyn/cm}$ 以下の表面張力を有する液体を含む原料から形成された層を含む構成とすることである。接合層は一般に、スラリー、溶液等の容易に変形することができる状態の接合剤を接合面に施与し、2つの接合面を合体させて、乾燥や加熱等することにより形成するものであるが、この場合に、接合層を形成するための原料の成分として、表面張力の低い液体を用いることにより、乾燥や加熱時の収縮により発生する界面のクラックを抑制することができる。界面のクラックは界面における熱抵抗を増大させるため、これを抑制することにより、界面における熱抵抗の増大を抑制することができる。液体の表面張力が大きすぎると上述のような問題が生じ、小さすぎると接合面への施与が難しくなる。したがって、当該液体の表面張力は、25℃において、好ましくは $70 \text{ dyn/cm}$ 以下であって、更に好ましくは $20 \text{ dyn/cm}$ 以上である。

【0023】 接合剤に用いられる液体として、 $70 \text{ dyn/cm} \sim 20 \text{ dyn/cm}$ の液体を選択して用いても良いが、当該液体の成分として水を含む場合、水の表面張力は25℃において、約 $72 \text{ dyn/cm}$ である。したがって水の表面張力を下げることが好ましく、このためには、例えば密度が水に近く、表面張力の小さい液体である有機物を水に加え、当該有機物と水とを含む構成とすることが好ましい。この場合には、当該有機物は、水と良く混和することが好ましく、25℃において、密度が $0.9 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ の液体であって水よりも小さい表面張力、例えば $40 \sim 70 \text{ dyn/cm}$ の値を有することが好ましく、更に水との親和性があることが好ましい。具体的には、例えば酢酸、安息香酸エチル、ギ酸エチル、ジメチルフォルムアミドなどが挙げられる。

【0024】 第1の発明のハニカム構造体における接合層は、熱膨張が大きすぎると熱衝撃などでクラックを生じやすいために、熱膨張率が比較的低いものが好ましい。接合層の20℃～800℃の範囲における熱膨張率は、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 $1.5 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が更に好ましく、 $2.0 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が最も好ましい。また、接合層とハニカムセグメントとの熱膨張係数の差が大きすぎると加熱・冷却時において界面に熱応力が集中するため好ましくない。接合層とハニカムセグメントとの20℃～800℃までの熱膨張係数の差は、好ましくは $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である。

【0025】 また、接合層の熱伝導率 $\kappa_a$ に対するハニカムセグメントの熱伝導率 $\kappa_s$ の比、すなわち $\kappa_s / \kappa_a$ の比は5～300、好ましくは8～280、更に好

ましくは10~250の範囲内が好ましい。 $\kappa_s/\kappa_a$ 値が小さすぎると接合層が断熱層として寄与しないために接合層を介して隣のハニカムセグメントに熱が伝わる効果によりハニカムセグメント内における温度勾配が大き傾向が生じる。一方で $\kappa_s/\kappa_a$ 値が大きすぎるとハニカムセグメント12に対して接合層の熱伝導率が小さすぎると接合層に生じる温度勾配が大きくなりすぎ接合層にクラックが生じやすくなり、場合によってはハニカムフィルターの破損に到る。

【0026】 接合層の厚み $d_a$ が厚すぎてもハニカムセグメント間の熱伝導が阻害され好ましくない。また、接合層の厚みが薄すぎると十分な接合強度が得られず好ましくない。接合層の厚み $d_a$ は、好ましくは0.01~0.5cmの範囲である。

【0027】 接合層は、セラミックスを主成分とすることが好ましく、シリカゾル又はアルミナゾル等のコロイダルゾルの1種又は2種以上、炭化珪素、窒化珪素、コーゼライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるセラミックス、Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属又は金属SiとSiC等の無機粉体の1種又は2種以上、セラミックファイバーなどの無機繊維の1種又は2種以上、及び無機バインダー等を含む原料から乾燥、加熱、焼成等により形成されることが好ましい。コロイダルゾルは、接着力を付与するために好適であり、無機粉体は、ハニカムセグメントの外周壁との親和性を向上させるために好適であり、ハニカムセグメントの主成分と熱膨張の値が近い無機粉体が好ましい。また、無機繊維は、接合層に靱性を好適に付与する補強材として好適である。接合層中に接着層と中間層とを設ける場合には、上記成分の中から各々適切な成分を選択して、接着層及び/又は中間層の成分として用いることができる。

【0028】 第1の発明において、ハニカムセグメントの主成分は、酸化物又は非酸化物の各種セラミックスなどが考えられるが、強度、耐熱性等の観点から、コーゼライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、炭化珪素-コーゼライト系複合材料、珪素-炭化珪素系複合材料、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、Fe-Cr-Al系金属及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなることが好ましく、熱伝導率及び耐熱性の点で、炭化珪素又は珪素-炭化珪素複合材料が特に適している。ここで、「主成分」とは、ハニカムセグメントの50質量%以上、好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上を構成することを意味する。また、第1の発明において、ハニカムセグメントが金属珪素(Si)と炭化珪素(SiC)の複合材料を主成分とする場合、ハニカムセグメントのSi/(Si+SiC)で規定されるSi含有量が少なすぎるとS

i添加の効果が得られにくくなり、50質量%を超えるとSiCの特徴である耐熱性、高熱伝導性の効果が得られにくくなる。したがってSi含有量は、5~50質量%であることが好ましく、10~40質量%であることが更に好ましい。

【0029】 第1の発明において、ハニカムセグメントの隔壁及び外周壁は、フィルター及び/又は触媒担体の役割を果たす多孔質体であることが好ましい。隔壁及び外周壁の厚さに特に制限はないが、隔壁又は外周壁が厚すぎると多孔質の隔壁を被処理流体が透過する際の圧力損失が大きくなりすぎ、隔壁又は外周壁が薄すぎると強度が不足し各々好ましくない。隔壁の厚さは、好ましくは30~2000 $\mu$ m、更に好ましくは40~1000 $\mu$ m、最も好ましくは50~500 $\mu$ mの範囲であり、外周壁の厚さは、好ましくは45~3000 $\mu$ m、更に好ましくは60~1500 $\mu$ m、最も好ましくは75~750 $\mu$ mの範囲である。また、ハニカムセグメントの隔壁及び外周壁の熱伝導率が小さすぎるとハニカムセグメント内及びハニカムセグメント間の熱の伝導が阻害され好ましくない。隔壁及び外周壁の熱伝導率は、好ましくは10~60W/mK、更に好ましくは15~55W/mK、最も好ましくは20~50W/mKである。

【0030】 第1の発明において、ハニカムセグメントのセル密度(単位断面積当たりの流通孔の数)に特に制限はないが、セル密度が小さすぎると、フィルターとしての強度及び有効GSA(幾何学的表面積)が不足し、セル密度が大きすぎると、被処理流体が流れる場合の圧力損失が大きくなる。セル密度は、好ましくは、6~2000セル/平方インチ(0.9~311セル/ $\text{cm}^2$ )、更に好ましくは50~1000セル/平方インチ(7.8~155セル/ $\text{cm}^2$ )、最も好ましくは100~400セル/平方インチ(15.5~62.0セル/ $\text{cm}^2$ )の範囲である。また、流通孔の断面形状(セル形状)に特に制限はないが、製作上の観点から、三角形、四角形、六角形及びコルゲート形状のうちのいずれかであることが好ましい。

【0031】 第1の発明において、ハニカムセグメントの大きさに制限はないが、各セグメントが大きすぎると、熱応力による破損の問題が生じ、小さすぎると各セグメントの製造や接合による一体化が煩雑となり好ましくない。好ましいハニカムセグメントの大きさは、断面積が900 $\text{mm}^2$ ~10000 $\text{mm}^2$ 、更に好ましくは900 $\text{mm}^2$ ~5000 $\text{mm}^2$ 、最も好ましくは900 $\text{mm}^2$ ~3600 $\text{mm}^2$ であり、ハニカム構造体の70容量%以上が、この大きさのハニカムセグメントから構成されていることが好ましい。ハニカムセグメントの形状に特に制限はないが、例えば図1(a)に示すように断面形状が四角形状、すなわちハニカムセグメントが四角柱状であるものを基本形状とし、図1(b)、(c)に示す

ように一体化した場合のハニカム構造体の形状に合わせて外周側のハニカムセグメントの形状を適宜選択することができる。

【0032】 第1の発明のハニカム構造体の断面形状は特に制限はなく、例えば図1(b)に示すような円形状の他、楕円形状、レーストラック形状、長円形状、三角、略三角、四角、略四角形状などの多角形状や異形形状とすることができる。また、ハニカム構造体全体の熱伝導率に特に制限はないが、熱伝導率が高すぎると第1の発明のハニカム構造体であっても放熱が大きすぎて、再生時に十分に温度が上昇せず再生効率が低下するため好ましくない。また、熱伝導率が低すぎると放熱が少なすぎるために温度上昇が大きすぎて好ましくない。40℃における熱伝導率は好ましくは、10~60 W/m K、更に好ましくは15~55 W/m K、最も好ましくは20~50 W/m Kである。

【0033】 第1の発明におけるハニカム構造体は、特にDPFとして用いる場合には、図4に示すように、所定の流通孔3aの開閉部が一の端面46において封止され、残余の流通孔3bの開閉部が他の端面48において封止されていることが好ましい。特に、図4に示すように、端面46及び48が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔3が互いに反対側となる一方の端部で封止されていることが好ましい。この様に封止することにより、例えば一の端面46から流入した被処理流体は隔壁2を通して、他の端面48から流出し、被処理流体が隔壁2を通る際に隔壁2がフィルターの役目を果たし、目的物を除去することができる。

【0034】 封止に用いる材料としては、上述のハニカムセグメントに好適に用いることができるセラミックス又は金属として挙げたものの中から選択された1種又は2種以上の材料を好適に用いることができる。

【0035】 第1の発明のハニカム構造体を、触媒担体として内燃機関等の熱機関若しくはボイラー等の燃焼装置の排気ガスの浄化、又は液体燃料若しくは気体燃料の改質に用いようとする場合、第1の発明のハニカム構造体に触媒、例えば触媒能を有する金属を担持させることが好ましい。触媒能を有する金属の代表的なものとしては、Pt、Pd、Rh等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種をハニカム構造体に担持させることが好ましい。

【0036】 つぎに第2の発明であるハニカム構造体の製造方法を説明する。第2の発明であるハニカム構造体の製造方法において、まず、形成工程によりハニカムセグメントを形成する。形成工程におけるハニカムセグメントの形成方法に特に制限はなく、一般的にハニカム構造を有する物を製造する方法を用いることができるが、例えばつぎのような工程で形成することができる。

【0037】 焼成原料中の粒子状物質Sとして、例えば炭化珪素、窒化珪素、コーージェライト、アルミナ、ム

ライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属又は金属SiとSiC等の粒子状物質を用い、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシメチルセルロース等のバインダー、界面活性剤及び水等を添加して、可塑性の坯土を製作する。この坯土を、例えば押出成形し、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する形状のハニカム成形体を成形する。これを、例えばマイクロ波及び熱風などで乾燥した後、焼成することにより、図1(a)に示すようなハニカムセグメント12を形成することができる。ここで形成するハニカムセグメントは、上述の第1の発明において説明した好ましい形状とすることができる。

【0038】 つぎに、接合層を形成するための接合剤をハニカムセグメントの外周壁上に施与する工程とハニカムセグメントを一体化する工程とを含む接合工程によりハニカム構造体を形成する。第2の発明の重要な特徴は、接合工程において、接合層を形成するために施与する接合剤が、形成工程において用いられる粒子状物質Sの平均粒子径に対して、 $1/100 \sim 1/2$ 、更に好ましくは $1/75 \sim 1/3$ 、最も好ましくは $1/50 \sim 1/4$ の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことである。粒子状物質Sを含む焼成原料の焼成により、外周壁の表面には一般に開気孔や凹凸が生じるが、この場合に、接合剤が、上述の範囲の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことにより、粒子状物質Aが外周壁表面の開気孔や凹部に入り込み、アンカー効果により接合層と外周壁との密着性が改善され、両者の界面における熱伝導が改善される。

【0039】 粒子状物質Aとしては、炭化珪素、窒化珪素、コーージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるセラミックス、Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属又は金属SiとSiC等の無機粉体の1種又は2種以上等が好ましく、形成工程で用いる粒子状物質Sと同材質であることが更に好ましい。

【0040】 接合剤は、更に、シリカゾル又はアルミナゾル等のコロイダルゾルの1種又は2種以上、セラミックファイバーなどの無機繊維の1種又は2種以上、無機バインダー、有機バインダーなどを含むことが好ましい。また、上述のような固形成分の他に液体成分を含むことが施与を容易にする点で好ましく、液体成分と固形成分のスラリーとなっていることが更に好ましい。

【0041】 接合剤を外周壁上に施与する方法に特に制限はなく、例えば、スプレー法、ハケ・筆等による塗布、ディッピング法等により施与することができる。

【0042】 第2の発明において、接合剤の施与は、



1種類の接合剤を一度施与すれば良いが、複数回に分けて施与しても良い。また、2種類以上の接合剤を2回以上に分けて施与することが好ましい。この場合には、図3に示すように接合すべき2つの外周壁7の少なくとも一方、好ましくは両方の上に少なくとも1層の中間層84を形成するための中間層剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着層82を形成するための接着剤を施与する工程とを含むことが好ましい。この場合には、外周壁上に直接施与される中間層剤が上述の範囲の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことが好ましい。接合工程がこの様な工程を含むことにより、外周壁7上に形成される中間層84に外周壁7との良好な密着性を付与し、接着層82に良好な接合強度を付与することができる。なお、この場合に形成される接合層8は、少なくとも1層の中間層84と少なくとも1層の接着層82を含む複数の層から構成され、接合剤は、中間層剤と接着剤の両者を含むこととなる。

【0043】 中間層剤及び接着剤は、固形成分と液状成分とを含むことが好ましく、更にスラリー状であることが好ましい。中間層剤及び接着剤の固形成分としては、接合剤に好ましい成分として例示したものの中から選ばれたものを含むことが好ましい。中間層剤及び接着剤を施与する方法に特に制限はなく、接合剤の施与と同様の方法で施与することができる。

【0044】 接着剤は、中間層剤を施与した後、その上に施与することが好ましい。この場合には、中間層剤を施与後、乾燥・加熱・焼成等を行った後に施与しても良く、また中間層剤の施与後、特に乾燥・加熱・焼成等をせずに施与しても良い。また、中間層剤を側壁7の一方のみに施与する場合は、接着剤を他方の側壁7に直接施与しても良く、この場合は中間層剤と接着剤の施与の順番は問わない。

【0045】 この様に接合剤を施与した後、各ハニカムセグメントを一体化させてハニカム構造体を形成する。その後、接着剤の種類によっては、更に乾燥及び／又は焼成することによりより強固な接着力を得ることができる。

【0046】 つぎに第3の発明であるハニカム構造体の製造方法を説明する。第3の発明であるハニカム構造体の製造方法において、まず、ハニカムセグメントを形成する。第2の発明と同様、ハニカムセグメントの製造方法に特に制限はなく第2の発明と同様の工程で製造することができる。

【0047】 つぎに形成されたハニカムセグメントを、接合工程により接合してハニカム構造体を形成する。接合工程は、接合すべき外周壁7上に少なくとも1層の接合層を形成するための接合剤を施与する工程と、ハニカムセグメントを一体化する工程とを含む。第3の発明の重要な特徴は、該接合剤が、25℃において70 dyn/cm以下、好ましくは20 dyn/cm以上の

表面張力を有する液体を含むことである。接合剤は、一般に固形成分と液体成分を含むが、上述の範囲の表面張力を有する液体成分を含むことにより、接合剤の乾燥・加熱時の収縮により発生する界面のクラックを抑制することができる。

【0048】 第3の発明の接合工程において、1種類の接合剤のみを外周壁上に施与しても良いが、第2の発明の説明で述べたような中間層剤を施与した後、その上から接着剤を施与しても良い。この場合において、上述の液体は、中間層剤又は接着剤の少なくとも一方に含まれれば良く、少なくとも接着剤に含まれていることが好ましい。また、第2の発明と第3の発明を組み合わせてハニカム構造体を製造することも好ましい。

【0049】 上記のように、25℃において70 dyn/cm以下、好ましくは20 dyn/cm以上の表面張力を有する液体は、例えば密度が水に近く、表面張力の小さい液体である有機物を水に加え、当該有機物と水とを含む構成とすることにより好適に得ることができる。この場合には、当該有機物は、水と良く混和することが好ましく、25℃において、密度が0.9~1.1 g/cm<sup>3</sup>の液体であって水よりも小さい表面張力、例えば10~50 dyn/cmの値を有することが好ましく、更に水との親和性があることが好ましい。具体的には、例えばジメチルフォルムアミド、酢酸、安息香酸エチル、ギ酸エチル、などが挙げられる。

【0050】 第2及び／又は第3の発明により製造されたハニカム構造体をフィルター、特にDPF等に用いる場合には、流通孔の開口部を封止材により交互に目封止することが好ましく、更に端面を交互に市松模様状になるように目封止することが好ましい。封止材による目封止は、目封止をしない流通孔をマスキングし、原料をスラリー状として、ハニカムセグメントの開口端面に施与し、乾燥後焼成することにより行うことができる。この場合は、上述のハニカムセグメントの製造工程の間、すなわちハニカムセグメントの成形後、焼成前に目封止すると焼成工程が1回で済むため好ましいが、焼成後に目封止しても良く、成形後であればどこで行っても良い。用いる目封止材の材料は、前述のハニカムセグメントの好ましい原料として挙げた群の中から好適に選ぶことができるが、ハニカムセグメントに用いる原料と同材質の原料を用いることが好ましい。

【0051】 また、本発明において、ハニカム構造体に触媒を担持させても良い。この方法は、当業者が通常行う方法で良く、例えば触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥、焼成することにより触媒を担持させることができる。この工程もハニカムセグメントの成形後であればどの時点で行っても良い。

【0052】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細

に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるも

のではない。

【0053】（ハニカムセグメントの作製）焼成原料として、粒子状SiC粉（粒子状物質S）及び金属Si粉を表1に示す質量割合で混合し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坯土を作製した。この坯土を押出成形し、マイクロ波及び熱風で乾燥して隔壁厚さが380 $\mu$ m、外周壁の厚さが500 $\mu$ m、セル密度が約31.0セル/cm<sup>2</sup>（200セル/平方インチ）、断面が一辺35mmの正方形、長さが152mm\*10

ハニカムセグメント	SiC平均粒子径[ $\mu$ m]	SiC配合量[質量%]	金属Si平均粒子径[ $\mu$ m]	金属Si配合量[質量%]	平均細孔径[ $\mu$ m]	気孔率[%]	4点曲げ強度[MPa]	ヤング率[GPa]	熱伝導率[W/mK]
A	32.8	80	4	20	10	45	20	15	25
B	50	70	4	30	15	40	35	25	35

【0055】（接着剤の調製）表2に示す組成で、液体成分として水及びジメチルフォルムアミドを用い、平均粒子径100 $\mu$ mのアルミノシリケート質繊維、平均粒子径10 $\mu$ mの粒子状炭化珪素、珪酸ジルコニウム及び40質量%シリカゾル水溶液に、無機バインダーとし※

接着剤	アルミノシリケート繊維[質量%]	炭化珪素[質量%]	シリカゾル[質量%]	粘土[質量%]	水[質量%]	ジメチルフォルムアミド[質量%]	液体成分の表面張力[dyn/cm]	熱伝導率[W/mK]	密度[g/cm <sup>3</sup> ]
A	32	37	20	1	8	2	60	0.3	1
B	32	37	20	1	10	—	72	0.9	1.7

【0057】（中間層剤の調製）中間層剤として表3に示す平均粒子径の粒子状炭化珪素（粒子状物質A）と40質量%シリカゾル水溶液とを混合し、これに水を加えてスラリーとして、中間層剤A～Dを得た。

【0058】

【表3】

中間層剤	炭化珪素[質量%]	平均粒子径[ $\mu$ m]	シリカゾル[質量%]	水[質量%]
A	37.5	3	25	37.5
B	37.5	11	25	37.5
C	37.5	0.2	25	37.5
D	37.5	20	25	37.5

【0059】（実施例1～5及び比較例1～4）表4に示す組み合わせで、ハニカムセグメントの外周壁上に中間層剤を約30 $\mu$ mの厚さに塗布した後、接着剤を塗布した。そして表4示す組み合わせでハニカムセグメント同士を一体化し、144mm（5.66インチ）×152mm（6インチ）のDPF用ハニカム構造体を作製した。得られたハニカム構造体の外周壁と接合層との界

\* mのハニカム成形体A及びBを得た。これを、端面が市松模様状を呈するように、隣接する前記流通孔が互いに反対側となる一方の端部で、ハニカムセグメントの製造に用いた材料と同様の材料で目封止して、乾燥させた後、大気雰囲気中約400℃で脱脂し、その後Ar不活性雰囲気中で約1450℃で焼成して、Si結合SiCのハニカムセグメントA及びBを得た。

【0054】

【表1】

※て粘土を混合し、表2に示す量の水を加えてミキサーを用いて30分間混練を行い、接着剤A及びBを得た。液体成分の表面張力は毛管法によって求めた。

【0056】

【表2】

面を光学顕微鏡により観察し、クラックの発生度合いを評価しその結果を表4に示した。また、ハニカムセグメントの外周壁、接合層及び外接層の熱伝導率をそれぞれ別個にレーザーフラッシュ法により求めて、式（1）に代入して、Xの値を求め、表4に示した。

30 【0060】 実施例1～5及び比較例1～4で得られたハニカム構造体を、直噴式3リットルディーゼルエンジンの排気管に接続し、30ppmのローディア社製Ce燃料添加剤を含有する軽油を用いてエンジンを運転し、規定量のススをハニカム構造体に溜めた後、続けてプロパンガスバーナーにてハニカム構造体を600℃に昇温させ、バイパスバルブの切り替えによりハニカム構造体内を18%の酸素濃度としススを燃焼させてハニカム構造体を再生した。ススの量を4g/Lから2g/Lずつ増やしていき、顕微鏡観察においてハニカム構造体の端面にクラックが認められた捕集堆積スート量を限界スート量とし、表4に示した。

【0061】

【表4】

	ハニカム セグメント	接着剤	中間層剤	X値	界面観察結果	限界スート堆積量(g/L)
実施例1	A	A	—	0.9	クラックなし	10
実施例2	A	B	A	0.85	クラックなし	12
実施例3	A	B	B	0.7	クラックなし	12
実施例4	A	A	A	0.98	クラックなし	12
実施例5	B	A	—	0.95	クラックなし	12
比較例1	A	B	—	0.5	一部クラック	8
比較例2	A	B	C	0.5	一部クラック	8
比較例3	A	B	D	0.3	全体クラック	6
比較例4	B	B	—	0.55	一部クラック	8

【0062】 表4に示すように実施例1～5のハニカム構造体は、初期界面観察においてクラックが観察されず、外周壁と接合層との界面における良好な密着性を示した。更に、比較例1～4のハニカムフィルターと比較して限界スート量の値が大きく、本発明のハニカムフィルターは耐久性において明らかに優れていることがわかる。

【0063】

【発明の効果】 以上述べてきたように第1の発明のハニカム構造体は、式(1)におけるXの値が0.6以上であるために外周壁と接合層の界面の密着が良好となり、良好な耐久性を示した。また、第2及び又は第3の発明により、第1の発明のハニカム構造体を好適に製造することができた。なお、本発明のハニカム構造体はDPFに特に好適に用いられるが、本発明の効果は、ハニカム構造体の過度の温度上昇を抑え、ハニカム構造体内の温度分布を均一にすることにあり、その用途はDPFだけには限られない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (a)は本発明に係るハニカムセグメントの一形態を示す模式的な斜視図、(b)は、本発明のハニ

カム構造体の一形態を示す模式的な斜視図、(c)は本発明のハニカム構造体の一形態を示す模式的な平面図である。

【図2】 図1(c)におけるI-I部の模式的な拡大図である。

【図3】 本発明のハニカム構造体の外周壁と接合層の別の形態を示す、図1(c)におけるI-I部に対応する部分の模式的な拡大図である。

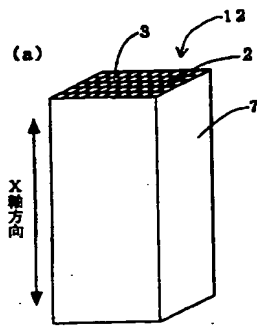
【図4】 (a)は本発明のハニカム構造体の別の形態を示す模式的な斜視図であり、(b)は、(a)におけるI-Vb部の模式的な拡大図である。

【図5】 (a)は従来のハニカム構造体を示す模式的な斜視図であり、(b)は、(a)におけるVb部の模式的な拡大図である。

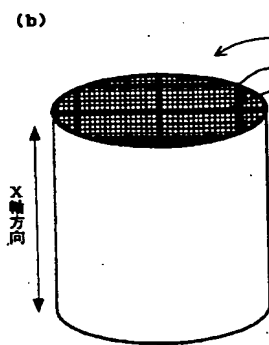
【符号の説明】

1…ハニカム構造体、2…隔壁、3、3a、3b…流通孔、7…外周壁、8…接合層、9…外接層、12…ハニカムセグメント、42…流入側端面、44…流出側端面、46、48…端面、82…接着層、84…中間層。

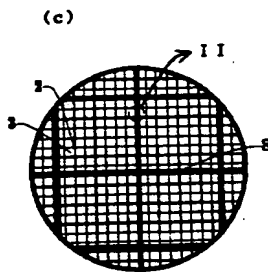
【図1】



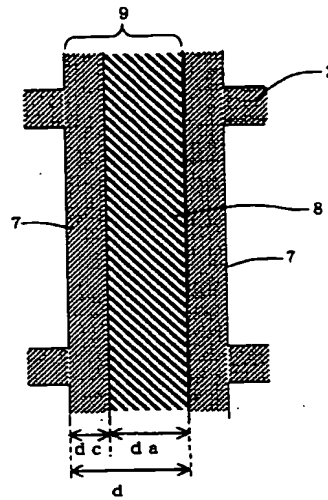
(b)



(c)

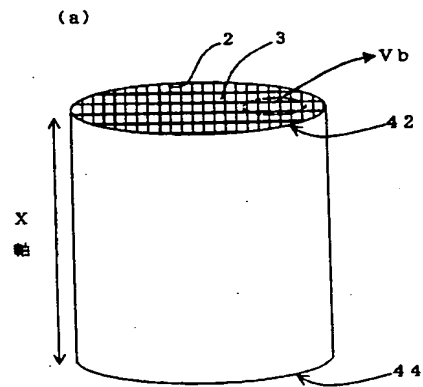


【図2】

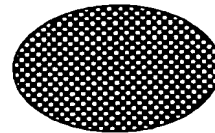


【図5】

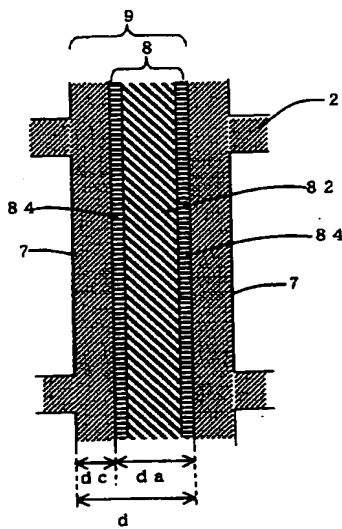
(a)



(b)

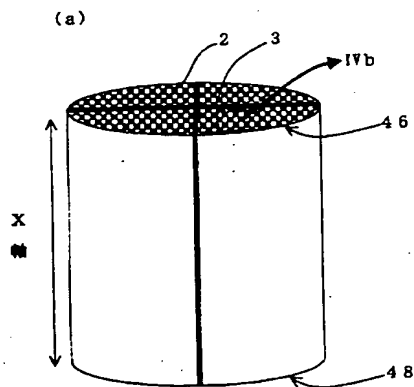


【図3】

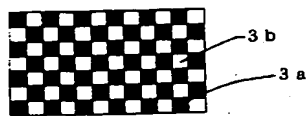


【図4】

(a)



(b)



フロントページの続き

Fターム(参考) 3G090 AA02 AA03 BA01  
4D019 AA01 BA01 BA03 BA05 BC12  
CA01 CB04  
4D048 AA14 AB01 BA06X BA30X  
BA31X BA33X BA45X BB02  
CD05  
4G069 AA01 AA03 AA08 BB15B  
BC71B BC72B BC75B BD05B  
CA02 CA03 CA07 CA18 EA19  
FB67 FB71 FC05

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 5 月 30 日 (30.05.2003)

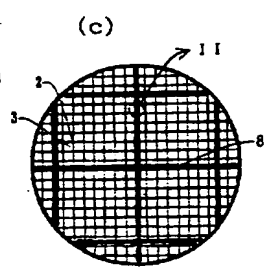
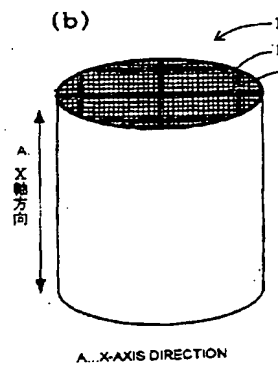
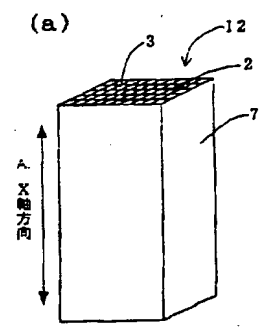
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/044338 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: F01N 3/02, B01J 35/04, B01D 53/86, 39/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/11903
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 15 日 (15.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2001-353976  
2001 年 11 月 20 日 (20.11.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS,LTD.) [JP/JP]; 〒
- (72) 発明者; および (73) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 市川 周一 (ICHIKAWA,Shuichi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP). 樹川 直 (MASUKAWA,Naoshi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE,Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊屋タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, [続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURAL BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE STRUCTURAL BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体及びその製造方法



(57) Abstract: A honeycomb structural body (1) and a method of manufacturing the structural body, the honeycomb structural body (1) comprising a plurality of honeycomb segments (12) having outer peripheral walls (7), partition walls (2) disposed on the inside of the outer peripheral walls, and a large number of flow holes (3) formed of the partition walls (2) and passing in axial direction which are formed integrally with each other through connection layers (8), characterized in that, where the heat conductivity and thickness of the outer peripheral walls (7) are  $\kappa c$  (W/mK) and  $d c$  (cm), respectively, those of the connection layers (8) formed on the outer peripheral walls (7) are  $\kappa a$  (W/mK) and  $d a$  (cm), respectively, and those of the layers formed by combining the outer peripheral walls with the connection layers are  $\kappa$  (W/mK) and  $d$  (cm), respectively, the relation therebetween is  $d/[(\kappa a/d a) + (\kappa c/d c)] \geq \kappa \geq d/[(\kappa a/d a) + (\kappa c/d c)] \times 0.6$ , whereby an excessive temperature rise can be suppressed to provide the honeycomb structural body with an excellent durability.

[続葉有]

WO 03/044338 A1



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

外周壁 7 と、外周壁の内側に配置された隔壁 2 と、隔壁 2 により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔 3 とを有する複数のハニカムセグメント 1 2 が接合層 8 を介して接合一体化されてなるハニカム構造体 1 である。外周壁 7 の熱伝導率及び厚みを各々  $\kappa_c$  (W/mK) 及び  $d_c$  (cm)、前記外周壁 7 上に形成されている接合層 8 の熱伝導率及び厚みを各々  $\kappa_a$  (W/mK) 及び  $d_a$  (cm)、前記外周壁と前記接合層とを合わせた層の熱伝導率及び厚みを各々  $\kappa$  (W/mK) 及び  $d$  (cm) とした場合に、 $d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.6$  の関係である外周壁 7 及び接合層 8 を含むことを特徴とするハニカム構造体 1 及びその製造方法である。温度の過度な上昇を抑制でき、耐久性に優れたハニカム構造体及びその製造方法である。

## 明 細 書

## ハニカム構造体及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子捕集フィルター等に用いられるハニカム構造体に関し、特に耐久性に優れたハニカム構造体及びその製造方法に関する。

## 背景技術

内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子の捕集フィルター等にハニカム構造体が用いられている。

この様な目的で使用されるハニカム構造体は、一般に、図5(a)及び図5(b)に示すように、隔壁2により仕切られた、X軸方向に貫通する多数の流通孔3を有し、端面が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔3が互いに反対側となる一方の端部で封止された構造を有する。この様な構造を有するハニカム構造体において、被処理流体は流入口側端面42が封止されていない流通孔3、すなわち流出口側端面44で端部が封止されている流通孔3に流入し、多孔質の隔壁2を通して隣の流通孔3、すなわち流入口側端面42で端部が封止され、流出口側端面44が封止されていない流通孔3から排出される。この際隔壁2がフィルターとなり、例えばディーゼルエンジンから排出されるスoot（スス）などが隔壁に捕捉され隔壁上に堆積する。この様に使用されるハニカム構造体は、排気ガスの急激な温度変化や局所的な発熱によってハニカム構造体内の温度分布が不均一となり、ハニカム構造体にクラックを生ずる等の問題があった。特にディーゼルエンジンの排気中の粒子状物質を捕集するフィルター（以下DPFという）として用いられる場合には、溜まったカーボン微粒子を燃焼させて除去し再生することが必要であり、この際に局所的な高温化がおり、再生温度の不均一化による再生効率の低下及び大きな熱応力によるクラックが発生しやすいという問題があった。また、再生時の温度分布が均一でないために、フィルター全体にわたり最適温度とすることが難しく、再生効率の向上を図ることが困難であった。



このため、ハニカム構造体を複数に分割したセグメントを接合材により接合する方法が提案された。例えば、米国特許第4335783号公報には、多数のハニカム体を不連続な接合材で接合するハニカム構造体の製造方法が開示されている。また、特公昭61-51240号公報には、セラミックス材料よりなるハニカム構造のマトリックスセグメントを押出し成形し、焼成後その外周部を加工して平滑にした後、その接合部に焼成後の鉱物組成がマトリックスセグメントと実質的に同じで、かつ熱膨張率の差が800℃において0.1%以下となるセラミックス接合材を塗布し、焼成する耐熱衝撃性回転蓄熱式が提案されている。また、1986年のSAE論文860008には、コージェライトのハニカムセグメントを同じくコージェライトセメントで接合したセラミックスハニカム構造体が開示されている。更に特開平8-28246号公報には、ハニカムセラミックス部材を少なくとも三次元的に交錯する無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子からなる弾性質シール材で接着したセラミックスハニカム構造体が開示されている。また、熱伝導率が高く、耐熱性の高い炭化珪素系の材料等を用いてハニカム構造体を作ることにより局所的な高温化を防止し、熱応力によるハニカム構造体の破損を防止することも試みられている。

しかしながらセグメント化することにより、及び／又は炭化珪素系の材料のよう耐熱性の高い材料を用いることにより熱応力による破損はある程度抑制できるものの、ハニカム構造体の外周部と中心部の温度差を解消することはできず、均一な再生による耐久性の向上という点では不十分であった。また、再生時における局所的な発熱が生じる場合もあった。

また、特開2001-162119公報には、シール材層（接合層）の厚さが0.3～5mmであって、かつその熱伝導率が0.1～10W/mkのセラミックスフィルタ集合体とすることで、全体の温度を均一化し部分的な燃え残りが生じにくいフィルターが開示されている。しかしながら接合層厚さと熱伝導率を一定範囲にすることにより、部分的な燃え残りをなくしスートの再生効率を上げることはできるものの、局所的に高温発熱したときに発生する温度勾配を抑制し熱応力を抑えるには十分ではなく、スート再生可能な限界スート量の向上という点

## 発明の開示

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、温度の過度な上昇を抑制でき、耐久性に優れ、特にDPFとして用いた場合にスート再生可能な限界スート量の値が高いハニカム構造体及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第1の側面は、外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔とを有する複数のハニカムセグメントが、接合層を介して接合一体化されてなるハニカム構造体であって、前記外周壁の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa_c$  (W/mK) 及び $d_c$  (cm)、前記外周壁上に形成されている接合層の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa_a$  (W/mK) 及び $d_a$  (cm)、前記外周壁と前記接合層とを合わせた層の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa$  (W/mK) 及び $d$  (cm) とした場合に、

$$d / [ (\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c) ] \geq \kappa \geq d / [ (\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c) ] \times 0.6$$
の関係である外周壁及び接合層を含むことを特徴とするハニカム構造体を提供するものである。

第1の側面において、外周壁が粒子状物質Sを含む焼成原料の焼成により形成され、前記接合層が、前記粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことが好ましく、前記接合層が、前記粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含み外周壁上に直接形成されている中間層と、接着層とを含むことが更に好ましい。また、本発明の第1の側面において、接合層が、 $25^\circ\text{C}$ において $70 \text{ dyn/cm}$ 以下の表面張力を有する液体を含む原料から形成された層を含むことが好ましく、接合層の原料に含まれる前記液体が、 $25^\circ\text{C}$ において、密度が $0.9 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ の液体であって水よりも小さい表面張力を有する有機物と、水とを含むことが更に好ましい。また、接合層がセラミックスを含むことが好ましく、ハニカムセグメントが、炭化珪素又は珪素-炭化珪素複合材料を主成分とすることが好ましい。また、ハニカムセグメン

トにおける所定の流通孔の開口部が一の端面において封止され、残余の流通孔の開口部が他の端面において封止されていることが好ましく、ハニカム構造体の70容量%以上が、断面積が $900\text{ mm}^2 \sim 10000\text{ mm}^2$ であるハニカムセグメントから構成されていることが好ましい。

本発明の第2の側面は、外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔とを有するハニカムセグメントを形成する形成工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する接合工程とを含む本発明の第1の側面（請求項1乃至9の何れか1項に記載）のハニカム構造体の製造方法であって、前記形成工程が、粒子状物質Sを含む焼成原料を焼成する焼成工程を含み、前記接合工程が接合層を形成するための接合剤を外周壁上に施与する工程とハニカムセグメントを一体化する工程とを含み、かつ前記接合剤が、前記焼成原料中の粒子状物質Sの平均粒子径に対して、 $1/100 \sim 1/2$ の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。第2の側面において、接合層を形成するための接合剤を施与する前記工程が、ハニカムセグメントの外周壁上に、少なくとも1層の中間層を形成するための中間層剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着層を形成するための接着剤を施与する工程とを含むことが好ましい。

本発明の第3の側面は、外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔とを有するハニカムセグメントを形成する形成工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する接合工程とを含む本発明の第1の側面（請求項1乃至9の何れか1項に記載）のハニカム構造体の製造方法であって、前記接合工程が、少なくとも1層の接合層を形成するための接合剤を施与する工程と、ハニカムセグメントを一体化する工程とを含み、前記接合剤が、 $25^\circ\text{C}$ において $70\text{ dyn/cm}$ 以下の表面張力を有する液体を含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。第3の側面において、 $25^\circ\text{C}$ において $70\text{ dyn/cm}$ 以下の表面張力を有する前記液体が、 $25^\circ\text{C}$ において、密度が $0.9 \sim 1.1\text{ g/cm}^3$ の液体であって水よりも小さい表面張力を有する有機物と、水とを含むことが

好ましい。

### 図面の簡単な説明

図1 (a) は、本発明に係るハニカムセグメントの一形態を示す模式的な斜視図、図1 (b) は、本発明のハニカム構造体の一形態を示す模式的な斜視図、図1 (c) は本発明のハニカム構造体の一形態を示す模式的な平面図である。

図2は、図1 (c) におけるII部の模式的な拡大図である。

図3は、本発明のハニカム構造体の外周壁と接合層の別の形態を示す、図1 (c) におけるII部に対応する部分の模式的な拡大図である。

図4 (a) は、本発明のハニカム構造体の別の形態を示す模式的な斜視図であり、図4 (b) は、図4 (a) におけるIVb部の模式的な拡大図である。

図5 (a) は、従来のハニカム構造体を示す模式的な斜視図であり、図5 (b) は、図5 (a) におけるVb部の模式的な拡大図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、図面にしたがって、本発明のハニカム構造体及びハニカム構造体の製造方法を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、以下において断面とは、特に断りのない限り流通孔方向(X軸方向)に対する垂直の断面を意味する。

本発明の第1の側面におけるハニカム構造体1は、例えば図1 (a)、(b) 及び(c) に示すように、外周壁7と、外周壁7の内側に配置された隔壁2と、隔壁2により仕切られた、X軸方向に貫通する多数の流通孔3とを有する複数のハニカムセグメント12が、接合層8を介して接合一体化されてなるハニカム構造体である。

第1の側面の重要な特徴は、ハニカム構造体が、例えば図2に示すように、外周壁7の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa_c$  (W/mK) 及び $d_c$  (cm)、外周壁7上に形成されている接合層8の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa_a$  (W/mK) 及び $d_a$  (cm)、外周壁7と接合層8とを合わせた層の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa$  (W/mK) 及び $d$  (cm) とした場合に、 $d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)]$

)]  $\geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.6$  という関係が成り立つ外周壁 7 及び接合層 8 を含むことである。なお本発明において、熱伝導率は厚み方向の熱伝導率を意味する。

外周壁 7 の厚みを  $d_c$  (cm)、該外周壁上に形成されている接合層 8 の厚みを  $d_a$  (cm) とすると、この両者を合わせた層 (以下、外接層という) 9 の厚み  $d$  (cm) は、 $d = d_a + d_c$  となる。また、外周壁 7 の熱伝導率を  $\kappa_c$  (W/mK)、接合層 8 の熱伝導率を  $\kappa_a$  (W/mK) とすると、外接層 9 の熱伝導率  $\kappa$  (W/mK) は、直列の関係の複合則から、以下の関係式で表される。

$$\kappa / d = [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times X \quad \dots (1)$$

(ここで、 $X = 0 \sim 1$ )

式 (1) において、 $X$  は界面における熱伝達の割合を示し、 $X = 1$  であれば界面における熱抵抗のロスなしに熱が伝導することを示し、 $X = 0$  であれば界面において熱が完全に遮断されていることを示す。 $X$  の値が 0.6 より小さいと、接合層 8 の熱伝導率の値に依らず、界面での熱抵抗が大きくなることでハニカム構造体内での温度分布が不均一になり、熱応力の発生によりハニカム構造体にクラックが生じやすくなる。したがって、 $X$  の値を 0.6 以上、好ましくは 0.8 以上、更に好ましくは 0.9 以上とすることにより、ハニカムセグメント間の熱の伝導がスムーズに行われ、ハニカム構造体内の温度分布の均一化を図ることができる。

すなわち、 $d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.6$ 、好ましくは、 $d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.8$ 、更に好ましくは、 $d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.9$  という関係であることにより、ハニカム構造体内の温度分布の均一化を図ることができる。

本発明の第 1 の側面におけるハニカム構造体は、上述の関係式を満たす外周壁及び接合層を含むことが必要であるが、接合層とその両側の外周壁が何れも上述の関係式を満たすことが好ましい。また、第 1 の側面において、ハニカムセグメントの接合層が形成されている外周壁の 50 体積%以上、更に好ましくは 70 体

積%以上、さらにより好ましくは90体積%以上が、その外周壁上に形成されている接合層と上述の関係を満たすことが好ましい。最も好ましくは、総ての外周壁が、その外周壁上に形成されている接合層と上記の関係式を満たすことである。

上述の関係を満足させるため、すなわち外周壁と接合層との界面における熱抵抗を減少させるための好ましい実施形態は、例えば外周壁が粒子状物質Sを含む焼成原料の焼成により形成され、接合層が、粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含む構成とすることである。外周壁が粒子状物質Sを含む原料の焼成により形成される場合、外周壁の表面には一般に開気孔や凹凸が生じるが、この場合に、接合層が、外周壁の原料である粒子状物質Sの平均粒子径より小さい平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことにより、粒子状物質が外周壁表面の開気孔や凹部に入り込み、アンカー効果により中間層と外周壁との密着性が改善され、界面における熱抵抗を減少させることができる。粒子状物質Aは、大きすぎても小さすぎても十分なアンカー効果は得られず、粒子状物質Aの好ましい平均粒子径は、粒子状物質Sの $1/100 \sim 1/2$ 、更に好ましくは $1/75 \sim 1/5$ 、最も好ましくは $1/50 \sim 1/10$ の範囲である。

更に、図3に示すように、接合層8が少なくとも1層の接着層82と外周壁7に接する中間層84とを含む構成とすることが好ましい。この様な構成とし、中間層84が上述の範囲の粒子径を有する粒子状物質Aを含む構成とすることにより、接着層82には適切な接合強度を持たせるとともに、中間層84が接着層82と外周壁7との密着性を改善することができ、界面における熱抵抗を更に減少させることができる。

本発明の第1の側面におけるハニカム構造体は、図3に示すように、接合層8の両側に外周壁7が存在するため、中間層84を備える場合、中間層84は接合層8の両外側に2層あることが好ましい。この実施形態において、中間層84は、外周壁7と接していること、すなわち外周壁7上に直接形成されていることが必要であるが、中間層は接着層と外周壁との間に2層以上形成されていても良く、この場合には、外周壁上に直接形成されている中間層が上述の範囲の粒子径を

有する粒子状物質Aを含む外周壁との密着性が良好な組成とし、接着層と接している中間層は接着層との密着性が良い組成とし、順次組成を変化させることが好ましい。

また、界面における熱抵抗を減少させる別の好ましい実施形態は、接合層が、25℃において、70 dyn/cm以下の表面張力を有する液体を含む原料から形成された層を含む構成とすることである。接合層は一般に、スラリー、溶液等の容易に変形することができる状態の接合剤を接合面に施与し、2つの接合面を合体させて、乾燥や加熱等することにより形成するものであるが、この場合に、接合層を形成するための原料の成分として、表面張力の低い液体を用いることにより、乾燥や加熱時の収縮により発生する界面のクラックを抑制することができる。界面のクラックは界面における熱抵抗を増大させるため、これを抑制することにより、界面における熱抵抗の増大を抑制することができる。液体の表面張力が大きすぎると上述のような問題が生じ、小さすぎると接合面への施与が難しくなる。したがって、当該液体の表面張力は、25℃において、好ましくは70 dyn/cm以下であって、更に好ましくは20 dyn/cm以上である。

接合剤に用いられる液体として、70 dyn/cm～20 dyn/cmの液体を選択して用いても良いが、当該液体の成分として水を含む場合、水の表面張力は25℃において、約72 dyn/cmである。したがって水の表面張力を下げることが好ましく、このためには、例えば密度が水に近く、表面張力の小さい液体である有機物を水に加え、当該有機物と水とを含む構成とすることが好ましい。この場合には、当該有機物は、水と良く混和することが好ましく、25℃において、密度が0.9～1.1 g/cm<sup>3</sup>の液体であって水よりも小さい表面張力、例えば40～70 dyn/cmの値を有することが好ましく、更に水との親和性があることが好ましい。具体的には、例えば酢酸、安息香酸エチル、ギ酸エチル、ジメチルフォルムアミドなどが挙げられる。

第1の側面のハニカム構造体における接合層は、熱膨張が大きすぎると熱衝撃などでクラックを生じやすいために、熱膨張率が比較的低いものが好ましい。接合層の20℃～800℃の範囲における熱膨張率は、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 $1.5 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が更に好ましく、2.

$0 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が最も好ましい。また、接合層とハニカムセグメントとの熱膨張係数の差が大きすぎると加熱・冷却時において界面に熱応力が集中するため好ましくない。接合層とハニカムセグメントとの $20^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ までの熱膨張係数の差は、好ましくは $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である。

また、接合層の熱伝導率 $\kappa_a$ に対するハニカムセグメントの熱伝導率 $\kappa_s$ の比、すなわち $\kappa_s / \kappa_a$ の比は $5 \sim 300$ 、好ましくは $8 \sim 280$ 、更に好ましくは $10 \sim 250$ の範囲内が好ましい。 $\kappa_s / \kappa_a$ 値が小さすぎると接合層が断熱層として寄与しないために接合層を介して隣のハニカムセグメントに熱が伝わる効果によりハニカムセグメント内における温度勾配が大きい傾向が生じる。一方で $\kappa_s / \kappa_a$ 値が大きすぎるとハニカムセグメント12に対して接合層の熱伝導率が小さすぎると接合層に生じる温度勾配が大きくなりすぎ接合層にクラックが生じやすくなり、場合によってはハニカムフィルターの破損に到る。

接合層の厚み $d_a$ が厚すぎてもハニカムセグメント間の熱伝導が阻害され好ましくない。また、接合層の厚みが薄すぎると十分な接合強度が得られず好ましくない。接合層の厚み $d_a$ は、好ましくは $0.01 \sim 0.5 \text{ cm}$ の範囲である。

接合層は、セラミックスを主成分とすることが好ましく、シリカゾル又はアルミナゾル等のコロイダルゾルの1種又は2種以上；炭化珪素、窒化珪素、コージエライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるセラミックス、 $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Al}$ 系金属、ニッケル系金属又は金属 $\text{Si}$ と $\text{SiC}$ 等の無機粉体の1種又は2種以上；セラミックファイバーなどの無機繊維の1種又は2種以上；及び無機バインダー等を含む原料から乾燥、加熱、焼成等により形成されることが好ましい。コロイダルゾルは、接着力を付与するために好適であり、無機粉体は、ハニカムセグメントの外周壁との親和性を向上させるために好適であり、ハニカムセグメントの主成分と熱膨張の値が近い無機粉体が好ましい。また、無機繊維は、接合層に靱性を好適に付与する補強材として好適である。接合層中に接着層と中間層とを設ける場合には、上記成分の中から各々適切な成分を選択して、接着層及び／又は中間層の成分として用いることができる。

本発明の第1の側面において、ハニカムセグメントの主成分は、酸化物又は非



酸化物の各種セラミックスなどが考えられるが、強度、耐熱性等の観点から、コーゼライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、炭化珪素-コーゼライト系複合材料、珪素-炭化珪素系複合材料、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、Fe-Cr-Al系金属及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなることが好ましく、熱伝導率及び耐熱性の点で、炭化珪素又は珪素-炭化珪素複合材料が特に適している。ここで、「主成分」とは、ハニカムセグメントの50質量%以上、好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上を構成することを意味する。また、第1の側面において、ハニカムセグメントが金属珪素(Si)と炭化珪素(SiC)の複合材料を主成分とする場合、ハニカムセグメントのSi/(Si+SiC)で規定されるSi含有量が少なすぎるとSi添加の効果が得られにくくなり、50質量%を超えるとSiCの特徴である耐熱性、高熱伝導性の効果が得られにくくなる。したがってSi含有量は、5~50質量%であることが好ましく、10~40質量%であることが更に好ましい。

本発明の第1の側面において、ハニカムセグメントの隔壁及び外周壁は、フィルター及び/又は触媒担体の役割を果たす多孔質体であることが好ましい。隔壁及び外周壁の厚さに特に制限はないが、隔壁又は外周壁が厚すぎると多孔質の隔壁を被処理流体が透過する際の圧力損失が大きくなりすぎ、隔壁又は外周壁が薄すぎると強度が不足し各々好ましくない。隔壁の厚さは、好ましくは30~2000 $\mu$ m、更に好ましくは40~1000 $\mu$ m、最も好ましくは50~500 $\mu$ mの範囲であり、外周壁の厚さは、好ましくは45~3000 $\mu$ m、更に好ましくは60~1500 $\mu$ m、最も好ましくは75~750 $\mu$ mの範囲である。また、ハニカムセグメントの隔壁及び外周壁の熱伝導率が小さすぎるとハニカムセグメント内及びハニカムセグメント間の熱の伝導が阻害され好ましくない。隔壁及び外周壁の熱伝導率は、好ましくは10~60W/mK、更に好ましくは15~55W/mK、最も好ましくは20~50W/mKである。

本発明の第1の側面において、ハニカムセグメントのセル密度(単位断面積当たりの流通孔の数)に特に制限はないが、セル密度が小さすぎると、フィルターとしての強度及び有効GSA(幾何学的表面積)が不足し、セル密度が大きすぎ

ると、被処理流体が流れる場合の圧力損失が大きくなる。セル密度は、好ましくは、 $6 \sim 2000$ セル/平方インチ ( $0.9 \sim 311$ セル/ $\text{cm}^2$ )、更に好ましくは $50 \sim 1000$ セル/平方インチ ( $7.8 \sim 155$ セル/ $\text{cm}^2$ )、最も好ましくは $100 \sim 400$ セル/平方インチ ( $15.5 \sim 62.0$ セル/ $\text{cm}^2$ )の範囲である。また、流通孔の断面形状(セル形状)に特に制限はないが、製作上の観点から、三角形、四角形、六角形及びコルゲート形状のうちのいずれかであることが好ましい。

本発明の第1の側面において、ハニカムセグメントの大きさに制限はないが、各セグメントが大きすぎると、熱応力による破損の問題が生じ、小さすぎると各セグメントの製造や接合による一体化が煩雑となり好ましくない。好ましいハニカムセグメントの大きさは、断面積が $900\text{mm}^2 \sim 10000\text{mm}^2$ 、更に好ましくは $900\text{mm}^2 \sim 5000\text{mm}^2$ 、最も好ましくは $900\text{mm}^2 \sim 3600\text{mm}^2$ であり、ハニカム構造体の70容量%以上が、この大きさのハニカムセグメントから構成されていることが好ましい。ハニカムセグメントの形状に特に制限はないが、例えば図1(a)に示すように断面形状が四角形状、すなわちハニカムセグメントが四角柱状であるものを基本形状とし、図1(b)、(c)に示すように一体化した場合のハニカム構造体の形状に合わせて外周側のハニカムセグメントの形状を適宜選択することができる。

本発明の第1の側面におけるハニカム構造体の断面形状には特に制限はなく、例えば図1(b)に示すような円形状の他、楕円形状、レーストラック形状、長円形状、三角、略三角、四角、略四角形状などの多角形状や異形状とすることができる。また、ハニカム構造体全体の熱伝導率に特に制限はないが、熱伝導率が高すぎると本発明のハニカム構造体であっても放熱が大きすぎて、再生時に十分に温度が上昇せず再生効率が低下するため好ましくない。また、熱伝導率が低すぎると放熱が少なすぎるために温度上昇が大きすぎて好ましくない。 $40^\circ\text{C}$ における熱伝導率は好ましくは、 $10 \sim 60\text{W/mK}$ 、更に好ましくは $15 \sim 55\text{W/mK}$ 、最も好ましくは $20 \sim 50\text{W/mK}$ である。

本発明の第1の側面におけるハニカム構造体は、特にDPFとして用いる場合には、図4(a)、(b)に示すように、所定の流通孔3aの開口部が一の端面

46において封止され、残余の流通孔3bの開口部が他の端面48において封止されていることが好ましい。特に、図4(a)、(b)に示すように、端面46及び48が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔3が互いに反対側となる一方の端部で封止されていることが好ましい。この様に封止することにより、例えば一の端面46から流入した被処理流体は隔壁2を通して、他の端面48から流出し、被処理流体が隔壁2を通る際に隔壁2がフィルターの役目をはたし、目的物を除去することができる。

封止に用いる材料としては、上述のハニカムセグメントに好適に用いることができるセラミックス又は金属として挙げたものの中から選択された1種又は2種以上の材料を好適に用いることができる。

本発明の第1の側面におけるハニカム構造体を、触媒担体として内燃機関等の熱機関若しくはボイラー等の燃焼装置の排気ガスの浄化、又は液体燃料若しくは気体燃料の改質に用いようとする場合、第1の側面のハニカム構造体に触媒、例えば触媒能を有する金属を担持させることが好ましい。触媒能を有する金属の代表的なものとしては、Pt、Pd、Rh等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種をハニカム構造体に担持させることが好ましい。

つぎに本発明の第2の側面であるハニカム構造体の製造方法を説明する。

本発明の第2の側面であるハニカム構造体の製造方法において、まず、形成工程によりハニカムセグメントを形成する。形成工程におけるハニカムセグメントの形成方法に特に制限はなく、一般的にハニカム構造を有する物を製造する方法を用いることができるが、例えばつぎのような工程で形成することができる。

焼成原料中の粒子状物質Sとして、例えば炭化珪素、窒化珪素、コーゼライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属又は金属SiとSiC等の粒子状物質を用い、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース等のバインダー、界面活性剤及び水等を添加して、可塑性の坏土を作製する。

この坏土を、例えば押出成形し、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数

の流通孔を有する形状のハニカム成形体を成形する。

これを、例えばマイクロ波及び熱風などで乾燥した後、焼成することにより、図1(a)に示すようなハニカムセグメント12を形成することができる。ここで形成するハニカムセグメントは、上述の本発明の第1の側面において説明した好ましい形状とすることができる。

つぎに、接合層を形成するための接合剤をハニカムセグメントの外周壁上に施与する工程とハニカムセグメントを一体化する工程とを含む接合工程によりハニカム構造体を形成する。

本発明の第2の側面の重要な特徴は、接合工程において、接合層を形成するために施与する接合剤が、形成工程において用いられる粒子状物質Sの平均粒子径に対して、 $1/100 \sim 1/2$ 、更に好ましくは $1/75 \sim 1/3$ 、最も好ましくは $1/50 \sim 1/4$ の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことである。粒子状物質Sを含む焼成原料の焼成により、外周壁の表面には一般に開気孔や凹凸が生じるが、この場合に、接合剤が、上述の範囲の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことにより、粒子状物質Aが外周壁表面の開気孔や凹部に入り込み、アンカー効果により接合層と外周壁との密着性が改善され、両者の界面における熱伝導が改善される。

粒子状物質Aとしては、炭化珪素、窒化珪素、コージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるセラミックス；Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属；又は金属SiとSiC等の無機粉体の1種又は2種以上等が好ましく、形成工程で用いる粒子状物質Sと同材質であることが更に好ましい。

接合剤は、更に、シリカゾル又はアルミナゾル等のコロイダルゾルの1種又は2種以上、セラミックファイバーなどの無機繊維の1種又は2種以上、無機バインダー、有機バインダーなどを含むことが好ましい。また、上述のような固形成分の他に液体成分を含むことが施与を容易にする点で好ましく、液体成分と固形成分のスラリーとなっていることが更に好ましい。

接合剤を外周壁上に施与する方法に特に制限はなく、例えば、スプレー法、ハ

ケ・筆等による塗布、ディッピング法等により施与することができる。

本発明の第2の側面において、接合剤の施与は、1種類の接合剤を一度施与すれば良いが、複数回に分けて施与しても良い。また、2種類以上の接合剤を2回以上に分けて施与することが好ましい。この場合には、図3に示すように接合すべき2つの外周壁7の少なくとも一方、好ましくは両方の上に少なくとも1層の中間層84を形成するための中間層剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着層82を形成するための接着剤を施与する工程とを含むことが好ましい。この場合には、外周壁7上に直接施与される中間層剤が上述の範囲の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことが好ましい。接合工程がこの様な工程を含むことにより、外周壁7上に形成される中間層84に外周壁7との良好な密着性を付与し、接着層82に良好な接合強度を付与することができる。なお、この場合に形成される接合層8は、少なくとも1層の中間層84と少なくとも1層の接着層82を含む複数の層から構成され、接合剤は、中間層剤と接着剤の両者を含むこととなる。

中間層剤及び接着剤は、固形成分と液状成分とを含むことが好ましく、更にスラリー状であることが好ましい。中間層剤及び接着剤の固形成分としては、接合剤に好ましい成分として例示したものの中から選ばれたものを含むことが好ましい。中間層剤及び接着剤を施与する方法に特に制限はなく、接合剤の施与と同様の方法で施与することができる。

接着剤は、中間層剤を施与した後、その上に施与することが好ましい。この場合には、中間層剤を施与後、乾燥・加熱・焼成等を行った後に施与しても良く、また中間層剤の施与後、特に乾燥・加熱・焼成等をせずに施与しても良い。また、中間層剤を側壁7の一方のみに施与する場合は、接着剤を他方の側壁7に直接施与しても良く、この場合は中間層剤と接着剤の施与の順番は問わない。

この様に接合剤を施与した後、各ハニカムセグメントを一体化させてハニカム構造体を形成する。その後、接着剤の種類によっては、更に乾燥及び／又は焼成することによりより強固な接着力を得ることができる。

つぎに本発明の第3の側面であるハニカム構造体の製造方法を説明する。

本発明の第3の側面であるハニカム構造体の製造方法において、まず、ハニカ

ムセグメントを形成する。本発明の第2の側面と同様、ハニカムセグメントの製造方法に特に制限はなく本発明の第2の側面と同様の工程で製造することができる。

つぎに形成されたハニカムセグメントを、接合工程により接合してハニカム構造体を形成する。接合工程は、接合すべき外周壁7上に少なくとも1層の接合層を形成するための接合剤を施与する工程と、ハニカムセグメントを一体化する工程とを含む。本発明の第3の側面の重要な特徴は、該接合剤が、25℃において70 dyn/cm以下、好ましくは20 dyn/cm以上の表面張力を有する液体を含むことである。接合剤は、一般に固形成分と液体成分を含むが、上述の範囲の表面張力を有する液体成分を含むことにより、接合剤の乾燥・加熱時の収縮により発生する界面のクラックを抑制することができる。

本発明の第3の側面の接合工程において、1種類の接合剤のみを外周壁上に施与しても良いが、本発明の第2の側面の説明で述べたような中間層剤を施与した後、その上から接着剤を施与しても良い。この場合において、上述の液体は、中間層剤又は接着剤の少なくとも一方に含まれれば良く、少なくとも接着剤に含まれていることが好ましい。また、本発明の第2の側面と本発明の第3の側面を組み合わせてハニカム構造体を製造することも好ましい。

上記のように、25℃において70 dyn/cm以下、好ましくは20 dyn/cm以上の表面張力を有する液体は、例えば密度が水に近く、表面張力の小さい液体である有機物を水に加え、当該有機物と水とを含む構成とすることにより好適に得ることができる。この場合には、当該有機物は、水と良く混和することが好ましく、25℃において、密度が0.9~1.1 g/cm<sup>3</sup>の液体であって水よりも小さい表面張力、例えば10~50 dyn/cmの値を有することが好ましく、更に水との親和性があることが好ましい。具体的には、例えばジメチルフォルムアミド、酢酸、安息香酸エチル、ギ酸エチル、などが挙げられる。

第2及び/又は本発明の第3の側面により製造されたハニカム構造体をフィルター、特にDPF等に用いる場合には、流通孔の開口部を封止材により交互に目封止することが好ましく、更に端面を交互に市松模様状になるように目封止する

、原料をスラリー状として、ハニカムセグメントの開口端面に施与し、乾燥後焼成することにより行うことができる。この場合は、上述のハニカムセグメントの製造工程の間、すなわちハニカムセグメントの成形後、焼成前に目封止すると焼成工程が1回で済むため好ましいが、焼成後に目封止しても良く、成形後であればどこで行っても良い。用いる目封止材の材料は、前述のハニカムセグメントの好ましい原料として挙げた群の中から好適に選ぶことができるが、ハニカムセグメントに用いる原料と同材質の原料を用いることが好ましい。

また、本発明において、ハニカム構造体に触媒を担持させても良い。この方法は、当業者が通常行う方法で良く、例えば触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥、焼成することにより触媒を担持させることができる。この工程もハニカムセグメントの成形後であればどの時点で行っても良い。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

#### (実施例及び比較例)

##### (ハニカムセグメントの作製)

焼成原料として、粒子状SiC粉（粒子状物質S）及び金属Si粉を表1に示す質量割合で混合し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坏土を作製した。この坏土を押出成形し、マイクロ波及び熱風で乾燥して隔壁厚さが $380\mu\text{m}$ 、外周壁の厚さが $500\mu\text{m}$ 、セル密度が約 $31.0\text{セル}/\text{cm}^2$ （ $200\text{セル}/\text{平方インチ}$ ）、断面が一辺 $35\text{mm}$ の正方形、長さが $152\text{mm}$ のハニカム成形体A及びBを得た。これを、端面が市松模様状を呈するように、隣接する前記流通孔が互いに反対側となる一方の端部で、ハニカムセグメントの製造に用いた材料と同様の材料で目封止して、乾燥させた後、大気雰囲気中約 $400^\circ\text{C}$ で脱脂し、その後Ar不活性雰囲気中で約 $1450^\circ\text{C}$ で焼成して、Si結合SiCのハニカムセグメントA及びBを得た。

(表 1)

ハニカム セグメント	SiC平均粒 子径[ $\mu\text{m}$ ]	SiC配合量 [質量%]	金属Si平均粒 子径[ $\mu\text{m}$ ]	金属Si配合量 [質量%]	平均細孔径 [ $\mu\text{m}$ ]	気孔率 [%]	4点曲げ強度 [MPa]	ヤング率 [GPa]	熱伝導率 [W/mK]
A	32.6	80	4	20	10	45	20	15	25
B	50	70	4	30	15	40	35	25	35



## (接着剤の調製)

表2に示す組成で、液体成分として水及びジメチルフォルムアミドを用い、平均粒子径 $100\mu\text{m}$ のアルミノシリケート質繊維、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の粒子状炭化珪素、珪酸ジルコニウム及び40質量%シリカゾル水溶液に、無機バインダーとして粘土を混合し、表2に示す量の水を加えてミキサーを用いて30分間混練を行い、接着剤A及びBを得た。液体成分の表面張力は毛管法によって求めた。

(表2)

接着剤	アルミシリケート 繊維[質量%]	炭化珪素 [質量%]	シリカゾル [質量%]	粘土[質量%]	水[質量%]	ジメチルフォルム アミド[質量%]	液体成分の表面 張力[dyn/cm]	熱伝導率 [W/mK]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]
A	32	37	20	1	8	2	60	0.3	1
B	32	37	20	1	10	—	72	0.9	1.7

## (中間層剤の調製)

中間層剤として表3に示す平均粒子径の粒子状炭化珪素（粒子状物質A）と40質量%シリカゾル水溶液とを混合し、これに水を加えてスラリーとして、中間層剤A～Dを得た。

(表3)

中間層剤	炭化珪素 [質量%]	平均粒子 径 [ $\mu\text{m}$ ]	シリカゾル [質量%]	水[質量%]
A	37.5	3	25	37.5
B	37.5	11	25	37.5
C	37.5	0.2	25	37.5
D	37.5	20	25	37.5

## (実施例1～5及び比較例1～4)

表4に示す組み合わせで、ハニカムセグメントの外周壁上に中間層剤を約30 $\mu\text{m}$ の厚さに塗布した後、接着剤を塗布した。そして表4示す組合せでハニカムセグメント同士を一体化し、144mm(5.66インチ)×152mm(6インチ)のDPF用ハニカム構造体を作製した。得られたハニカム構造体の外周壁と接合層との界面を光学顕微鏡により観察し、クラックの発生度合いを評価し、その結果を表4に示した。また、ハニカムセグメントの外周壁、接合層及び外接層の熱伝導率をそれぞれ別個にレーザーフラッシュ法により求めて、式(1)に代入して、Xの値を求め、表4に示した。

実施例1～5及び比較例1～4で得られたハニカム構造体を、直噴式3リットルディーゼルエンジンの排気管に接続し、30ppmのローディア社製Ce燃料添加剤を含有する軽油を用いてエンジンを運転し、規定量のススをハニカム構造体に溜めた後、続けてプロパンガスバーナーにてハニカム構造体を600℃に昇温させ、バイパスバルブの切り替えによりハニカム構造体内を18%の酸素濃度としススを燃焼させてハニカム構造体を再生した。ススの量を4g/Lから2g/Lずつ増やしていき、顕微鏡観察においてハニカム構造体の端面にクラックが認められた捕集堆積スラスト量を限界スラスト量とし、表4に示した。

(表4)

	ハニカム セグメント	接着剤	中間層剤	X値	界面観察結果	限界スート堆積量(g/L)
実施例1	A	A	—	0.9	クラックなし	10
実施例2	A	B	A	0.85	クラックなし	12
実施例3	A	B	B	0.7	クラックなし	12
実施例4	A	A	A	0.98	クラックなし	12
実施例5	B	A	—	0.95	クラックなし	12
比較例1	A	B	—	0.5	一部クラック	8
比較例2	A	B	C	0.5	一部クラック	8
比較例3	A	B	D	0.3	全体クラック	6
比較例4	B	B	—	0.55	一部クラック	8

表4に示すように実施例1～5のハニカム構造体は、初期界面観察においてクラックが観察されず、外周壁と接合層との界面における良好な密着性を示した。更に、比較例1～4のハニカムフィルターと比較して限界スート量の値が大きく、本発明のハニカムフィルターは耐久性において明らかに優れていることがわかる。

### 産業上の利用可能性

以上述べてきたように本発明の第1の側面におけるハニカム構造体は、式(1)におけるXの値が0.6以上であるために外周壁と接合層の界面の密着が良好となり、良好な耐久性を示した。また、第2及び/又は第3の側面により、本発明のハニカム構造体を好適に製造することができた。なお、本発明のハニカム構造体はDPFに特に好適に用いられるが、本発明の効果は、ハニカム構造体の過度の温度上昇を抑え、ハニカム構造体内の温度分布を均一にすることにあり、その用途はDPFだけには限られない。

## 請 求 の 範 囲

1. 外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔とを有する複数のハニカムセグメントが、接合層を介して接合一体化されてなるハニカム構造体であって、前記外周壁の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa_c$  (W/mK) 及び $d_c$  (cm)、前記外周壁上に形成されている接合層の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa_a$  (W/mK) 及び $d_a$  (cm)、前記外周壁と前記接合層とを合わせた層の熱伝導率及び厚みを各々 $\kappa$  (W/mK) 及び $d$  (cm) とした場合に、

$$d / [ (\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c) ] \geq \kappa \geq d / [ (\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c) ] \times 0.6$$

の関係である外周壁及び接合層を含むことを特徴とするハニカム構造体。

2. 外周壁が粒子状物質Sを含む焼成原料の焼成により形成され、前記接合層が、前記粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。

3. 前記接合層が、前記粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含み外周壁上に直接形成されている中間層と、接着層とを含むことを特徴とする請求項2に記載のハニカム構造体。

4. 接合層が、 $25^\circ\text{C}$ において $70 \text{ dyn/cm}$ 以下の表面張力を有する液体を含む原料から形成された層を含むことを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のハニカム構造体。

5. 接合層の原料に含まれる前記液体が、 $25^\circ\text{C}$ において、密度が $0.9 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ の液体であって水よりも小さい表面張力を有する有機物と、水とを含むことを特徴とする請求項4に記載のハニカム構造体。

6. 接合層がセラミックスを含むことを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載のハニカム構造体。

7. ハニカムセグメントが、炭化珪素又は珪素-炭化珪素複合材料を主成分とすることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載のハニカム構造体。

8. ハニカムセグメントにおける所定の流通孔の開口部が一の端面において封止され、残余の流通孔の開口部が他の端面において封止されていることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載のハニカム構造体。

9. ハニカム構造体の70体積%以上が、断面積が $900\text{ mm}^2 \sim 10000\text{ mm}^2$ であるハニカムセグメントから構成されていることを特徴とする請求項1乃至8の何れか1項に記載のハニカム構造体。

10. 外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔とを有するハニカムセグメントを形成する形成工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する接合工程とを含む請求項1乃至9の何れか1項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、前記形成工程が、粒子状物質Sを含む焼成原料を焼成する焼成工程を含み、前記接合工程が接合層を形成するための接合剤を外周壁上に施与する工程とハニカムセグメントを一体化する工程とを含み、かつ前記接合剤が、前記焼成原料中の粒子状物質Sの平均粒子径に対して、 $1/100 \sim 1/2$ の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

11. 接合工程が接合層を形成するための接合剤を施与する前記工程が、ハニカムセグメントの外周壁上に、少なくとも1層の中間層を形成するための中間層剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着層を形成するための接着剤を施与する工程とを含むことを特徴とする請求項10に記載のハニカム構造体の製造方法。

12. 外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔とを有するハニカムセグメントを形成する形成工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する接合工程とを含む請求項1乃至9の何れか1項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、前記接合工程が、少なくとも1層の接合層を形成するための接合剤を外周壁上に施与する工程と、ハニカムセグメントを一体化する工程とを含み、前記接合剤が、 $25^\circ\text{C}$ において $70\text{ dyn/cm}$ 以下の表面張力を有する液体を含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

13.  $25^\circ\text{C}$ において $70\text{ dyn/cm}$ 以下の表面張力を有する前記液体が、

25℃において、密度が0.9～1.1 g/cm<sup>3</sup>の液体であって水よりも小さい表面張力を有する有機物と、水とを含むことを特徴とする請求項12に記載のハニカム構造体の製造方法。



1/5

図1(a)

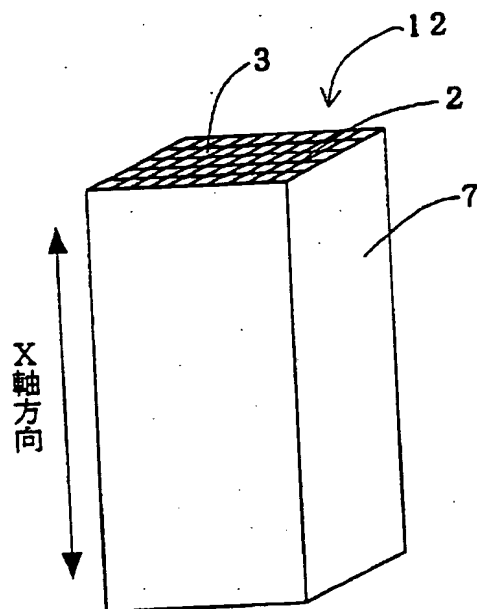


図1(b)

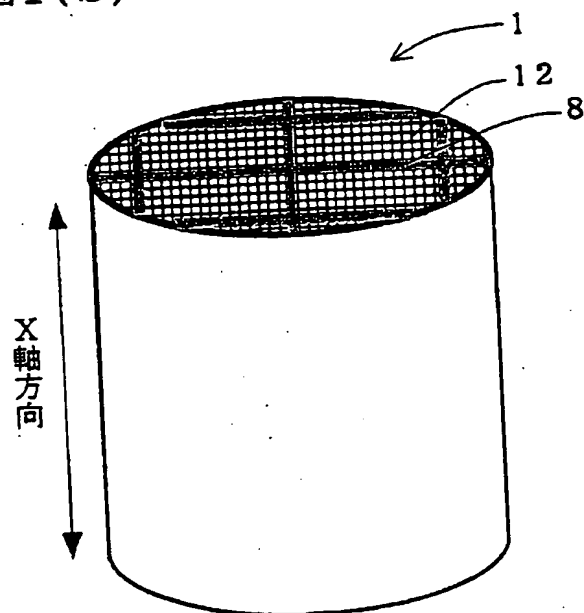
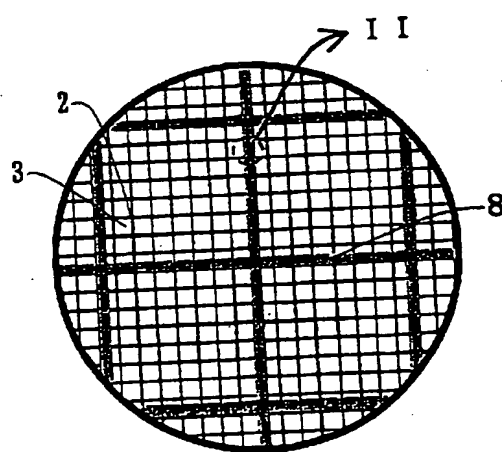
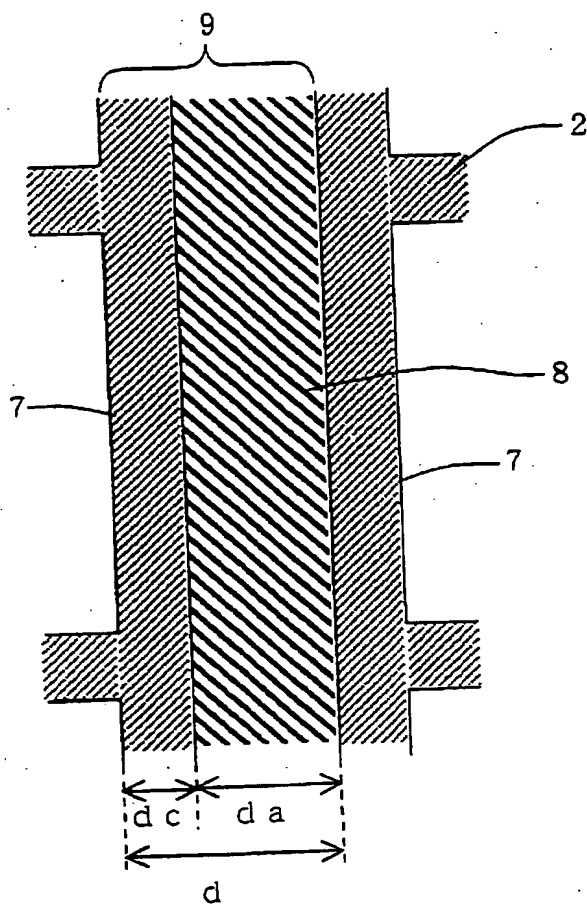


図1(c)



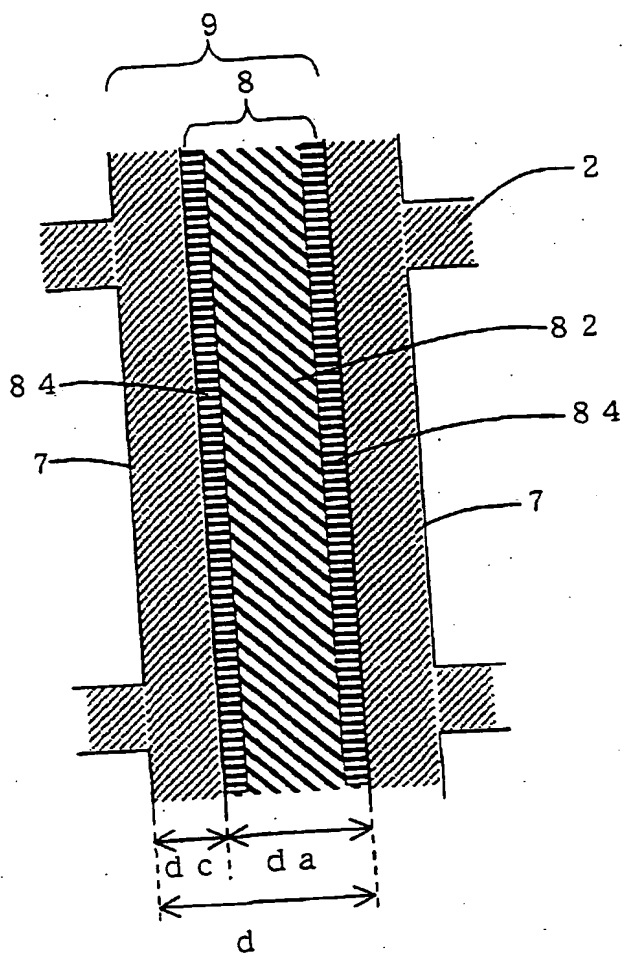
2/5

図 2



3/5

3



4/5

図4(a)

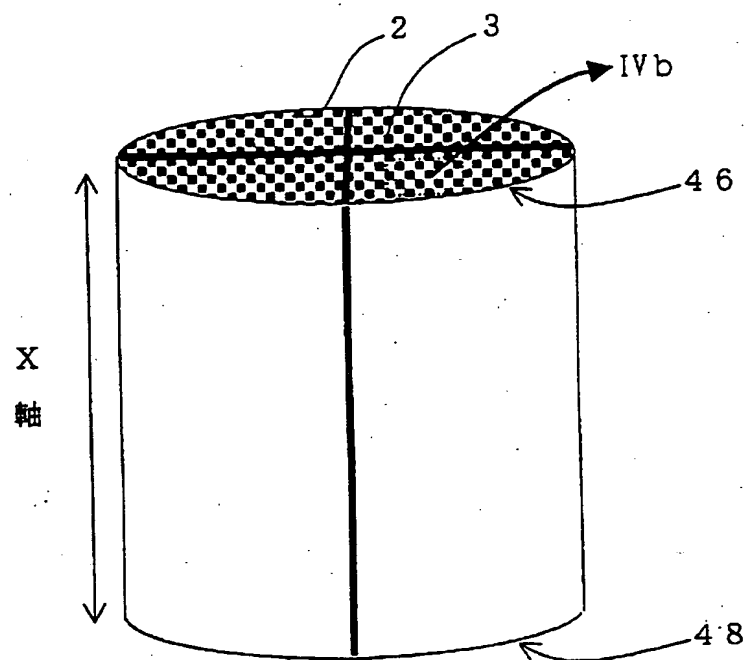


図4(b)

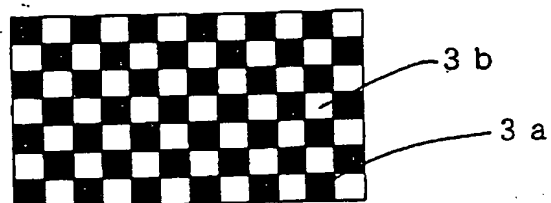


図5(a)

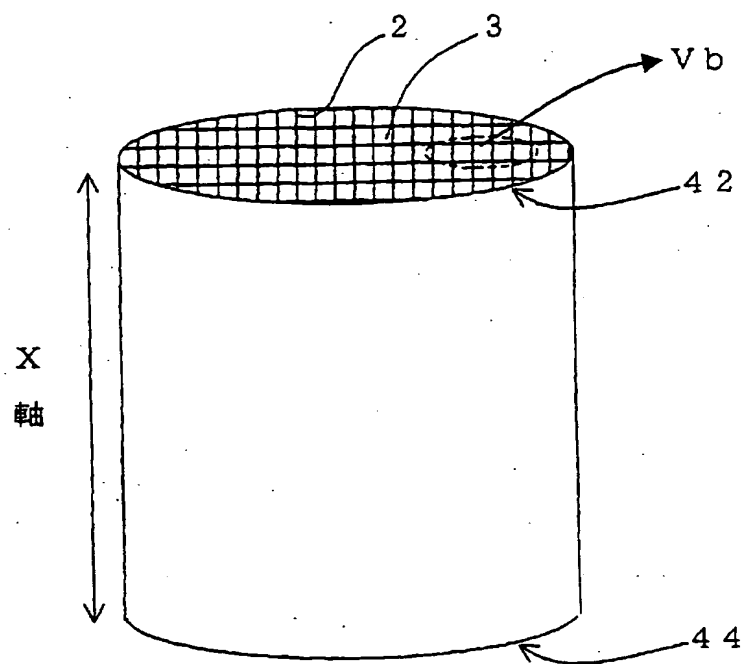
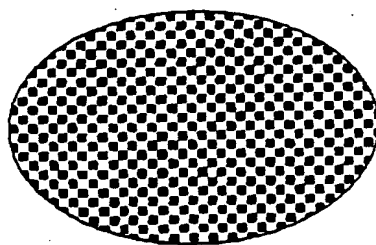


図5(b)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/11903

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> F01N3/02, B01J35/04, B01D53/86, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> F01N3/02, B01J35/04, B01D53/86, B01D39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-273137 A (Ibiden Co., Ltd.), 24 September, 2002 (24.09.02), Column 1, lines 2 to 31 (Family: none)	1-13
A	WO 01/51173 A (NGK Insulators, Ltd.), 19 July, 2001 (19.07.01), Table 1 & JP 2001-190916 A	1-13
A	JP 2001-190917 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Table 1 (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 February, 2003 (18.02.03)

Date of mailing of the international search report  
11 March, 2003 (11.03.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. F01N 3/02, B01J 35/04, B01D 53/86, B01D 39/20

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. F01N 3/02, B01J 35/04, B01D 53/86, B01D 39/20

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

- ✓ 日本国実用新案公報 1922-1996年
- 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
- 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
- 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2002-273137 A (イビデン株式会社), 2002. 09. 24, 第1欄, 第2-31行 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 01/51173 A (NGK INSULATORS, LTD.), 2001. 07. 19, 表1 & JP 2001-190916 A	1-13
A	JP 2001-190917 A (日本碍子株式会社), 2001. 07. 17, 表1 (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 02. 03

国際調査報告の発送日

11.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JIP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀田 貴志

3T 9719

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 447 535 A1**

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**  
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:

18.08.2004 Bulletin 2004/34

(51) Int Cl.7: **F01N 3/02, B01J 35/04,  
B01D 53/86, B01D 39/20**

(21) Application number: 02780107.5

(86) International application number:  
PCT/JP2002/011903

(22) Date of filing: 15.11.2002

(87) International publication number:  
WO 2003/044338 (30.05.2003 Gazette 2003/22)

(84) Designated Contracting States:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE TR

Designated Extension States:

AL LT LV MK RO SI

(72) Inventors:

- ICHIKAWA, Shuichi c/o NGK INSULATORS, LTD.  
Nagoya-shi, Aichi 467-8530 (JP)
- MASUKAWA, Naoshi  
c/o NGK INSULATORS, LTD.  
Nagoya-shi, Aichi 467-8530 (JP)

(30) Priority: 20.11.2001 JP. 2001353976

(71) Applicant: NGK INSULATORS, LTD.  
Nagoya-City Aichi 467-8530 (JP)(74) Representative: Paget, Hugh Charles Edward et al  
Mewburn Ellis LLP  
York House  
23 Kingsway  
London WC2B 6HP (GB)

(54) **HONEYCOMB STRUCTURAL BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE STRUCTURAL BODY**

(57) A honeycomb structure 1 formed by bonding in to one piece, via a bonding layer 8, a plurality of honeycomb segments 12, the honeycomb segment having an outer wall 7, partition walls 2 provided inside the outer wall, and a large number of through-holes 3 divided by the partition walls 2 and extending in the axial direction of the segment is provided. The honeycomb structure characterized by comprising the outer wall 7 and the bonding layer 8 having a relation of

$$d/[(\kappa_a/d_a)+(\kappa_c/d_c)] \geq \kappa \geq d/[(\kappa_a/d_a)+(\kappa_c/d_c)] \times 0.6$$

wherein  $\kappa$  (W/mK) and  $d$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of the outer wall 7,  $\kappa_a$  (W/mK) and  $d_a$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of the bonding layer 8 formed on the outer wall 7, and  $\kappa_c$  (W/mK) and  $d_c$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of a layer which is the sum of the outer wall and the bonding layer, and a process for production thereof are provided. The honeycomb structure can prevent excessive temperature increase and is superior in durability.

FIG. 1(a)

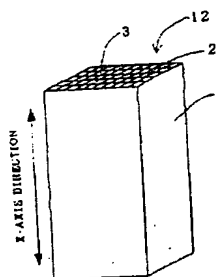


FIG. 1(b)

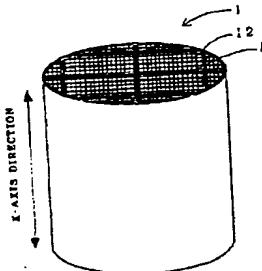
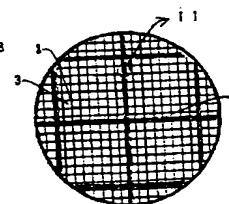


FIG. 1(c)





## Description

## Technical Field

5 [0001] The present invention relates to a honeycomb structure used in, for example, a filter for capturing fine particles present in an exhaust gas emitted from an internal combustion engine, a boiler or the like, particularly to a honeycomb structure of superior durability; as well as to a process for production thereof.

## Background Art

10 [0002] Honeycomb structures are in use in, for example, a filter for capturing fine particles present in an exhaust gas emitted from an internal combustion engine, a boiler or the like, particularly diesel fine particles.

[0003] As shown in Fig. 5(a) and Fig. 5(b), honeycomb structures used for such a purpose have, in general, a large number of through-holes 3 divided by partition walls 2 and extending in an X axis and have such a constitution that each adjacent through-holes 3 are plugged at opposite ends of the structure each other (plugged alternately) so that 15 each end face looks checkerboard pattern. In a honeycomb structure having such a structure, a fluid to be treated enters those through-holes 3 not plugged at the inlet side end face 42, that is, those through-holes 3 plugged at the outlet side end face 44, passes through porous partition walls 2, and is discharged from adjacent through-holes 3, that is, those through-holes plugged at the inlet side end face 42 but not plugged at the outlet side end face 44. In this case, 20 the partition walls 2 become filters and, for example, soot emitted from a diesel engine is captured by the partition walls and deposited thereon. In a honeycomb structure used in such a way, the sharp temperature change of exhaust gas and the local heating of the structure make non-uniform the temperature distribution inside the structure and there have been problems such as crack generation in honeycomb structure and the like. When the honeycomb structure is used particularly as a filter for capturing a particulate substance in an exhaust gas emitted from a diesel engine (this filter is hereinafter referred to as DPF), it is necessary to burn the carbon particles deposited on the filter to remove 25 the particles and regenerate the filter and, in that case, high temperatures are inevitably generated locally in the filter; as a result, there were problems of a reduction in filter regeneration efficiency due to nonuniformity of regeneration temperature and easy generation of cracks due to large thermal stress. Further, non-uniform temperature distribution during filter regeneration made it difficult for the whole portion of filter to be at an optimum temperature and also made 30 it difficult to achieve a high regeneration efficiency.

[0004] Hence, there were proposed processes for producing a honeycomb structure by bonding a plurality of individual segments using an adhesive. In, for example, U.S. Patent No. 4335783 is disclosed a process for producing a honeycomb structure, which comprises bonding a large number of honeycomb parts using a discontinuous adhesive. Also in JP-B-61-51240 is proposed a heat-shock resistant rotary regenerative heat exchanger is formed by extrusion 35 molding a matrix segment of honeycomb structure made of a ceramic material; firing them, making smooth, by processing, the outer peripheral portion of the fired segment; coating the parts to be bonded of the resulting segments with a ceramic adhesive which turns to have substantially the same mineral composition as the matrix segments and showing a difference in thermal expansion coefficient, of 0.1% or less at 800°C, after firing; and firing the coated segments. Also in a SAE article 860008 of 1986 is disclosed a ceramic honeycomb structure obtained by bonding cordierite 40 honeycomb segments with cordierite cement. Further in JP-A-8-28246 is disclosed a ceramic honeycomb structure obtained by bonding honeycomb ceramic members with an elastic sealant made of at least a three-dimensionally intertwined inorganic fiber, an inorganic binder, an organic binder and inorganic particles. Also, it was tried to prevent the local heating of honeycomb structure and its breakage caused by thermal stress, by producing a honeycomb structure using, for example, a silicon carbide-based material of high thermal conductivity and high heat resistance. 45 [0005] By using honeycomb segments and/or using a highly heat-resistant material such as silicon carbide-based material, breakage caused by thermal stress can be prevented to a certain extent; however, the temperature difference between outer peripheral portion and center of honeycomb structure cannot be eliminated and the above approach has been insufficient in uniform regeneration and resultant durability improvement. Further, local heating appeared during regeneration, in some cases.

50 [0006] In JP-A-2001-162119 is disclosed a filter which is a ceramic filter assembly having a sealing layer (a bonding layer) of 0.3 to 5 mm in thickness and 0.1 to 10 W/mk in thermal conductivity, thereby can have a uniform temperature as a whole, and gives little local unburned matter. By keeping the thickness of bonding layer and the thermal conductivity each in a given range, local unburned matter can be made small and an increase in soot regeneration efficiency is made possible; however, the above filter was insufficient in prevention of the generation of temperature gradient and 55 thermal stress when there was heat generation to high temperatures locally, and insufficient in an increase in maximum soot amount enabling soot regeneration.

## Disclosure of the Invention

[0007] The present invention has been made in view of the above situation and aims at providing a honeycomb structure which can prevent excessive temperature increase, which is superior in durability, and which, when used particularly as a DPF, is high in maximum soot amount enabling soot regeneration.

[0008] The first aspect of the present invention provides a honeycomb structure formed by bonding a plurality of honeycomb segments into one piece, via a bonding layer, the honeycomb segment having an outer wall, partition walls provided inside the outer wall, and a large number of through-holes divided by the partition walls and extending in the axial direction of the segment, characterized by comprising the outer wall and the bonding layer having a relation of

$$d/[(\kappa a/d_a) + (\kappa C/d_c)] \geq \kappa \geq d/[(\kappa a/d_a) + (\kappa C/d_c)] \times 0.6$$

wherein  $\kappa C$  (W/mK) and  $d_c$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of the outer wall,  $\kappa a$  (W/mK) and  $d_a$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of the bonding layer formed on the outer wall, and  $\kappa$  (W/mK) and  $d$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of a layer which is the sum of the outer wall and the bonding layer.

[0009] In the first aspect, it is preferred that the outer wall is formed by firing of a raw material containing a particulate substance S, and the bonding layer contains a particulate substance A having an average particle diameter of 1/100 to 1/2 relative to the average particle diameter of the particulate substance S, and it is more preferred that the bonding layer comprises an intermediate layer containing a particulate substance A having an average particle diameter of 1/100 to 1/2 relative to the average particle diameter of the particulate substance S and formed directly on the outer wall, and an adhesive layer. Also, in the first aspect, it is preferred that the bonding layer comprises a layer formed from a raw material containing a liquid having a surface tension of 70 dyn/cm or less at 25°C, and it is more preferred that the liquid contained in the raw material of the bonding layer contains water and an organic liquid having, at 25°C, a density of 0.9 to 1.1 g/cm<sup>3</sup> and a surface tension smaller than that of water. It is also preferred that the bonding layer contains a ceramic, and that the honeycomb segments contain silicon carbide or a silicon-silicon carbide composite material as a major component. It is also preferred that predetermined through-holes of the honeycomb segment are plugged at one end face of the segment and the remaining through-holes of the segment are plugged at another end face of the segment, and that at least 70% by volume of the structure is constituted by honeycomb segments having a sectional area of 900 to 10,000 mm<sup>2</sup>.

[0010] The second aspect of the present invention provides a process for producing a honeycomb structure of the first aspect of the present invention (set forth in any of Claims 1 to 9), which comprises a formation step of forming a honeycomb segment having an outer wall, partition walls provided inside the outer wall, and a large number of through-holes divided by the partition walls and extending in the axial direction of the segment, and a bonding step of bonding the honeycomb segments to produce a honeycomb structure, characterized in that the formation step comprises a firing step of firing a raw material containing a particulate substance S, the bonding step comprises a step of applying a bonding agent to form a bonding layer, on the outer wall and a step of bonding the resulting honeycomb segments into one piece, and the bonding agent contains a particulate substance A having an average particle diameter of 1/100 to 1/2 relative to the average particle diameter of the particulate substance S in the raw material for firing. In the second aspect of the present invention, it is preferred that the step of applying a bonding agent to form a bonding layer comprises a step of applying, on the outer wall of the honeycomb segment, an intermediate layer agent to form at least one intermediate layer and a step of applying an adhesive to form at least one adhesive layer.

[0011] The third aspect of the present invention provides a process for producing a honeycomb structure of the first aspect of the present invention (set forth in any of Claims 1 to 9), which comprises a formation step of forming a honeycomb segment having an outer wall, partition walls provided inside the outer wall, and a large number of through-holes divided by the partition walls and extending in the axial direction of the segment, and a bonding step of bonding the honeycomb segments to produce a honeycomb structure, characterized in that the bonding step comprises a step of applying a bonding agent to form at least one bonding layer, on the outer wall and a step of bonding the resulting honeycomb segments into one piece, and the bonding agent contains a liquid having a surface tension of 70 dyn/cm or less at 25°C. In the third aspect, it is preferred that the liquid having a surface tension of 70 dyn/cm or less at 25°C contains water and an organic liquid having, at 25°C, a density of 0.9 to 1.1 g/cm<sup>3</sup> and a surface tension smaller than that of water.

## Brief Description of the Drawings

## [0012]

Fig. 1(a) is a schematic perspective view showing an embodiment of the honeycomb segment according to the present invention; Fig. 1(b) is a schematic perspective view showing an embodiment of the honeycomb structure of the present invention; and Fig. 1(c) is a schematic plan view showing an embodiment of the honeycomb structure of the present invention.

Fig. 2 is a schematic enlarged view of the portion II of Fig. 1(c).

Fig. 3 is a schematic enlarged view of a portion corresponding to the portion II of Fig. 1(c), which shows another embodiment of the outer wall and bonding layer of the honeycomb structure of the present invention.

Fig. 4(a) is a schematic perspective view showing another embodiment of the honeycomb structure of the present invention; and Fig. 4(b) is a schematic enlarged view of the portion IVb of Fig. 4(a).

Fig. 5(a) is a schematic perspective view showing a conventional honeycomb structure; and Fig. 5(B) is a schematic enlarged view of the portion Vb of Fig. 5(a).

## Best Mode for Carrying Out the Invention

[0013] The honeycomb structure and process for production of honeycomb structure according to the present invention are described in detail with reference to the accompanying drawings. However, the present invention is in no way restricted to the following embodiments. In the followings, "section" means a section perpendicular to the direction of through-holes (X-axis direction), unless otherwise specified.

[0014] The honeycomb structure 1 according to the first aspect of the present invention is, as shown in, for example, Figs. 1(a), 1(b) and 1(c), a honeycomb structure formed by bonding into one piece, via a bonding layer 8, a plurality of honeycomb segments 12. The honeycomb segment has an outer wall 7, partition walls 2 provided inside the outer wall 7, and a large number of through-holes 3 divided by the partition walls 2 and extending in the axial direction of the segment.

[0015] The important characteristic of the first aspect lies in that, the honeycomb structure has the outer wall 7 and the bonding layer 8 having a relation of

$$d/[(\kappa a/d_a) + (\kappa C/d_c)] \geq \kappa \geq d/[(\kappa a/d_a) + (\kappa C/d_c)] \times 0.6$$

wherein  $\kappa C$  (W/mK) and  $d_c$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of the outer wall,  $\kappa a$  (W/mK) and  $d_a$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of the bonding layer 8 formed on the outer wall 7, and  $\kappa$  (W/mK) and  $d$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of a layer which is the sum of the outer wall and 7 the bonding layer 8, as shown in, for example, Fig. 2. In the present invention, "thermal conductivity" means a thermal conductivity in a thickness direction.

[0016] When the thickness of the outer wall 7 is  $d_c$  (cm) and the thickness of the bonding layer 8 formed on the outer wall is  $d_a$  (cm), the thickness  $d$  (cm) of a layer 9 which is the sum of the outer wall 7 and the bonding layer 8 (the layer is hereinafter referred to as circumferential layer), becomes  $d = d_a + d_c$ . Also, when the thermal conductivity of the outer wall 7 is  $\kappa C$  (W/mK) and the thermal conductivity of the bonding layer 8 is  $\kappa a$  (W/mK), the thermal conductivity  $\kappa$  (W/mK) of the circumferential layer 9 is represented by the following formula based on the series circuit model.

$$\kappa/d = [(\kappa a/d_a) + (\kappa C/d_c)] \times X \quad (1)$$

$$(X = 0 \text{ to } 1)$$

[0017] In the formula (1),  $X$  indicates the extent of thermal conduction at interface.  $X = 1$  indicates heat conduction at interface without loss of it due to thermal resistance, and  $X = 0$  indicates complete cut-off of heat conduction at interface. When  $X$  is smaller than 0.6, the thermal resistance at interface is large irrespective of the thermal conductivity of the bonding layer 8; as a result, the temperature distribution inside honeycomb structure is non-uniform, a thermal stress appears, and the honeycomb structure tends to generate cracks. Accordingly, by keeping  $X$  at 0.6 or more, preferably 0.8 or more, more preferably 0.9 or more, the thermal conduction between honeycomb segments is smooth and the temperature distribution inside honeycomb structure can be uniformized.

[0018] That is, when there is the following relation

$$d/[(\kappa a/da) + (\kappa C/dc)] \geq \kappa \geq d/[(\kappa a/da) + (\kappa C/dc)] \times 0.6,$$

preferably

$$d/[(\kappa a/da) + (\kappa C/dc)] \geq \kappa \geq d/[(\kappa a/da) + (\kappa C/dc)] \times 0.8,$$

more preferably

$$d/[(\kappa a/da) + (\kappa C/dc)] \geq \kappa \geq d/[(\kappa a/da) + (\kappa C/dc)] \times 0.9,$$

the temperature distribution inside honeycomb structure can be uniformized.

[0019] It is necessary for the honeycomb structure according to the first aspect of the present invention to have the outer wall and the bonding layer satisfying the above formula. In this case, it is preferred that the bonding layer and each outer wall present at the both sides of the bonding layer satisfy the above formula. In the first aspect, it is also preferred that 50% by volume or more, preferably 70% by volume or more, more preferably 90% by volume or more of the outer wall of the honeycomb segment having a bonding layer thereon satisfies the above formula together with the bonding layer. Most preferably, the total outer wall satisfies the above formula together with the bonding layer formed on the outer wall.

[0020] In a preferred embodiment for satisfying the above formula, that is, for reducing the thermal resistance at the interface between outer wall and bonding layer, there is used, for example, a constitution in which the outer wall is formed by firing of a raw material containing a particulate substance S and the bonding layer contains a particulate substance A having an average particle diameter of 1/100 to 1/2 relative to the average particle diameter of the particulate substance S. When the outer wall is formed by firing of a raw material containing the particulate substance S, there generally appear open pores and surface unevenness at the surface of the outer wall; in this case, since the bonding layer contains a particulate substance A having an average particle diameter smaller than the average particle diameter of the particulate substance S which is a raw material of the outer wall, the particulate substance gets into the open pores and concave portions at the outer wall surface, the adhesivity between intermediate layer and outer wall is improved owing to an anchor effect, and the thermal resistance at the interface can be decreased. The particulate substance A shows no anchor effect when it is too large or too small, and the average particle diameter of the particulate substance A is preferably 1/100 to 1/2, more preferably 1/75 to 1/5, most preferably 1/50 to 1/10 of that of the particulate substance S.

[0021] It is preferred that, as shown in Fig. 3, there is used a constitution in which the bonding layer 8 comprises an intermediate layer 84 contacting with an outer wall 7 and at least one adhesive layer 82. By employing such a constitution, the intermediate layer 84 can contain a particulate substance A having a particle diameter of the above-mentioned range and the adhesive layer 82 can have an appropriate bonding strength, the intermediate layer 84 can improve adhesivity between adhesive layer 82 and outer wall 7, and the thermal resistance at the interface can be decreased further.

[0022] In the honeycomb structure according to the first aspect of the present invention, an outer wall 7 is present at each side of a bonding layer 8, as shown in Fig. 3. Therefore, when an intermediate layer 84 is provided, the intermediate layer 84 is preferably present in the form of two layers at each side of the bonding layer 8. In this embodiment, it is necessary that each intermediate layer 84 is in contact with the outer wall 7, that is, is formed directly on the outer wall 7. However, the intermediate layer may be formed in the form of two or more layers between an adhesive layer and an outer wall. In this case, it is preferred that the intermediate layer formed directly on the outer wall has a composition containing a particulate substance A having a particle diameter of the above-mentioned range and showing good adhesivity with the outer wall, that the intermediate layer contacting with the adhesive layer has a composition showing good adhesivity with the adhesive layer, and that these compositions are changed gradually.

[0023] In another preferred embodiment for reducing the thermal resistance at interface, the bonding layer is constituted so as to comprise a layer formed from a raw material containing a liquid having a surface tension of 70 dyn/cm or less at 25°C. The bonding layer is formed generally by applying, to the surfaces to be bonded, a bonding agent of an easily deformable state such as slurry, solution or the like, bonding the resulting surfaces, and subjecting the surfaces to drying, heating or the like. In this case, by using a liquid of low surface tension as a component of the raw material for forming the bonding layer, generation of cracks at interface caused by the shrinkage during drying or heating can be prevented. Since cracks at interface increases the thermal resistance at interface, prevention of such cracks enables prevention of an increase in thermal resistance at interface. Too large a surface tension of the liquid gives rise to the above-mentioned problem, and too small a surface tension makes difficult the application of the bonding

agent to the surfaces to be bonded. Therefore, the surface tension of the liquid is preferably 70 dyn/cm or less, more preferably 20 dyn/cm or more at 25°C.

[0024] As the liquid used in the bonding agent, a liquid of 70 dyn/cm to 20 dyn/cm may be selected. When the liquid contains water as a component, it is preferred that the surface tension of water (about 72 dyn/cm at 25°C) is lowered. To do this, it is preferred that, for example, an organic liquid having a density close to that of water and a small surface tension is added to water and the liquid contains water and such an organic liquid. In this case, the organic liquid preferably has good miscibility with water, a surface tension smaller than that of water, for example, 40 to 70 dyn/cm and a density of 0.9 to 1.1 g/cm<sup>3</sup> at 25°C. Further, the organic liquid preferably has affinity with water. As the organic liquid, there can specifically be mentioned, for example, acetic acid, ethyl benzoate, ethyl formate and dimethylformamide.

[0025] The bonding layer in the honeycomb structure of the first aspect, when it shows too large a thermal expansion coefficient, tends to generate cracks owing to the thermal shock, etc. Therefore, the bonding layer preferably has a relatively small thermal expansion coefficient. The thermal expansion coefficient of the bonding layer at 20 to 800°C is preferably  $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , more preferably  $1.5 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , most preferably  $2 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ . When the difference in thermal expansion coefficient between bonding layer and each honeycomb segment is too large, a thermal stress is concentrated at their interface when heated or cooled; therefore, such a difference in thermal expansion coefficient is not preferred. The difference in thermal expansion coefficient between the bonding layer and the honeycomb segment at 20 to 800°C is preferably  $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  or less.

[0026] The ratio of the thermal conductivity  $K_s$  of honeycomb segment to the thermal conductivity  $k_a$  of bonding layer, that is, the ratio  $k_s/k_a$  is preferably 5 to 300, more preferably 8 to 280, further preferably 10 to 250. When the ratio  $k_s/k_a$  is too small, the bonding layer does not contribute as a heat-insulating layer; therefore, heat is conducted to an adjacent honeycomb segment via the bonding layer and the temperature gradient within the honeycomb segment tends to be large. Meanwhile, when the ratio  $k_s/k_a$  is too large, the thermal conductivity of the bonding layer is too small relative to the honeycomb segment; therefore, the temperature gradient generating in the bonding layer is too large, cracks tends to generate in the bonding layer, and the breakage of honeycomb filter may occur.

[0027] Too large a thickness  $d_a$  of the bonding layer is not preferred because it hinders thermal conduction between honeycomb segments. Too small a thickness of the bonding layer is not preferred because no sufficient bonding strength is obtained. The thickness  $d_a$  of the bonding layer is preferably 0.01 to 0.5 cm.

[0028] The bonding layer is preferred to be composed mainly of a ceramic. The bonding layer is preferably formed by subjecting, to drying, heating, firing, etc., a raw material containing at least one kind of colloidal sol selected from silica sol, alumina sol, etc.; at least one kind of inorganic powder selected from a ceramic (selected from the group consisting of silicon carbide, silicon nitride, cordierite, alumina, mullite, zirconia, zirconium phosphate, aluminum titanate, titania and combinations thereof), a Fe-Cr-Al type metal, a nickel-based metal, metallic Si and SiC, etc.; at least one kind of inorganic fiber selected from ceramic fibers, etc.; an inorganic binder; and so forth. The colloidal sol is suitable in order to impart adhesivity; and the inorganic powder is suitable in order to increase the affinity with the outer wall of honeycomb segment, and there is preferred an inorganic powder having a thermal expansion coefficient close to that of the main component of honeycomb segment. The inorganic fiber is suitable as a reinforcing agent capable of appropriately imparting toughness to the bonding layer. When an adhesive layer and an intermediate layer are formed in the bonding layer, appropriate components are selected from the above-mentioned components, for use as the components of the adhesive layer and/or the intermediate layer.

[0029] In the first aspect of the present invention, various ceramics of oxide or non-oxide type, etc. are considered as the main components of honeycomb segment. As the main components, there is preferred, from the standpoints of strength, heat resistance, etc., at least one kind of material selected from the group consisting of cordierite, mullite, alumina, spinel, silicon carbide, silicon carbide-cordierite type composite material, silicon-silicon carbide type composite material, silicon nitride, lithium aluminum silicate, aluminum titanate, Fe-Cr-Al type metal and combinations thereof; from the standpoints of thermal conductivity and heat resistance, silicon carbide or a silicon-silicon carbide composite material is particularly suitable. The term "main component" means that it constitutes 50% by mass or more, preferably 70% by mass or more, more preferably 80% by mass or more of honeycomb segment. In the first aspect, when each honeycomb segment is composed mainly of a composite material of metallic silicon (Si) and silicon carbide (SiC) and when the Si content specified by  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{SiC})$  of honeycomb segment is too small, the effect of Si addition is hardly obtained; when the Si content is more than 50% by mass, the effect of heat resistance and high thermal conductivity (which is characteristic of SiC) is hardly obtained. Therefore, the Si content is preferably 5 to 50% by mass, more preferably 10 to 40% by mass.

[0030] In the first aspect of the present invention, the partition wall and outer wall of honeycomb segment are preferably a porous material capable of functioning as a filter and/or a catalyst carrier. There is no particular restriction as to the thicknesses of the partition wall and outer wall. However, too large a thickness of partition wall or outer wall results in too large a pressure loss when a fluid to be treated passes through the partition wall; too small a thickness of partition wall or outer wall results in an insufficient strength; therefore, such thicknesses are not preferred. The

thickness of partition wall is preferably 30 to 2,000  $\mu\text{m}$ , more preferably 40 to 1,000  $\mu\text{m}$ , most preferably 50 to 500  $\mu\text{m}$ . The thickness of outer wall is preferably 45 to 3,000  $\mu\text{m}$ , more preferably 60 to 1,500  $\mu\text{m}$ , most preferably 75 to 750  $\mu\text{m}$ . Further, too small thermal conductivities of the partition wall and outer wall of honeycomb segment are not preferred because the heat within a honeycomb segment or between honeycomb segments is hindered. The thermal conductivities of partition wall and outer wall are preferably 10 to 60 W/mK, more preferably 15 to 55 W/mK, and most preferably 20 to 50 W/mK.

[0031] In the first aspect of the present invention, there is no particular restriction as to the cell density (number of through-holes per unit sectional area) of honeycomb segment. However, too small a cell density results in insufficiency in filter strength and effective GSA (geometrical surface area); too large a cell density result in a large pressure loss when a fluid to be treated flows. The cell density is preferably 6 to 2,000 cells/in.<sup>2</sup> (0.9 to 311 cells/cm<sup>2</sup>), more preferably 50 to 1,000 cells/in.<sup>2</sup> (7.8 to 155 cells/cm<sup>2</sup>), most preferably 100 to 400 cells/in.<sup>2</sup> (15.5 to 62.0 cells/cm<sup>2</sup>). There is no particular restriction as to the sectional shape of through-holes (cell shape); however, the sectional shape is preferably any of a triangle, a tetragon, a hexagon and a corrugated shape the standpoint of honeycomb segment production.

[0032] In the first aspect of the present invention, there is no particular restriction as to the size of honeycomb segment. However, too large a segment size is not preferred because breakage occurs owing to a thermal stress. Too small a segment size is not preferred, either, because segment production and bonding of segments into one piece are complicated. A preferred size of segment is such that the sectional area is 900 to 10,000 mm<sup>2</sup>, preferably 900 to 5,000 mm<sup>2</sup>, most preferably 900 to 3,600 mm<sup>2</sup>, and it is preferred that 70% by volume or more of the honeycomb structure is constituted by honeycomb segments of this size. There is no particular restriction as to the shape of honeycomb segment. However, its basic shape is, as shown in, for example, Fig. 1(a), a tetragon in sectional shape, that is, the honeycomb segment is a quadrangular prism; and the shapes of honeycomb segments at the periphery of honeycomb structure can be appropriately selected so as to match a shape of an integrated honeycomb structure, as shown in Figs. 1(b) and 1(c).

[0033] As to the sectional shape of the honeycomb structure according to the first aspect of the present invention, there is no particular restriction. The sectional shape can be, for example, a circle as shown in Fig. 1(b), an ellipse, a race track shape, an oval, a polygon (e.g. triangular, substantially triangular, tetragonal, or substantially tetragonal) or an irregular shape. There is no particular restriction as to the thermal conductivity of whole honeycomb structure, either. Too large a thermal conductivity is not preferred because the honeycomb structure of the present invention gives too large a heat release and no sufficient temperature increase is obtained during regeneration, resulting in low regeneration efficiency. Too small a thermal conductivity is not preferred, either, because heat release is too small and too large a temperature increase is obtained. The thermal conductivity at 40°C is preferably 10 to 60 W/mK, more preferably 15 to 55 W/mK, most preferably 20 to 50 W/mK.

[0034] In the honeycomb structure according to the first aspect of the present invention, when it is used particularly as a DPF, it is preferred that, as shown in Figs. 4(a) and 4(b), predetermined through-holes 3a are plugged at of one end face 46 of the structure and the residual through-holes 3b are plugged at the other end face 48 of the structure. It is particularly preferred that, as shown in Figs. 4(a) and 4(b), each two adjacent through-hole 3 are plugged at opposite side end each other (alternately plugged) so that each of the end faces 46 and 48 of the structure looks checkerboard pattern. By such plugging, a fluid to be treated entering the structure from, for example, one end face 46 passes through partition walls 2 and leaves from other end face 48; in this case, the partition walls 2 function as a filter and an intended substance can be removed.

[0035] As the material used for plugging, there can be suitably used at least one kind of material selected from the above-mentioned ceramics and metals suitably used in honeycomb segments.

[0036] When the honeycomb structure according to the first aspect of the present invention is used as a catalyst carrier for purification of an exhaust gas emitted from a heat engine such as internal combustion engine or the like or from a burner of a boiler or the like, or for reforming of a liquid fuel or a gaseous fuel, the honeycomb structure of the first aspect is preferably loaded with a catalyst, for example, a metal having a catalytic activity. As representative metals having a catalytic activity, Pt, Pd, Rh, etc. can be mentioned. Preferably, at least one kind of these metals is loaded on the honeycomb structure.

[0037] Next, description is made on the second aspect of the present invention, i.e. a process for production of honeycomb structure.

[0038] In the process for production of honeycomb structure, which is the second aspect of the present invention, first, a honeycomb segment is formed by a formation step. In the formation step, there is no particular restriction as to the method for formation of honeycomb segment. An ordinary method for producing a honeycomb material can be used. For example, the honeycomb segment can be formed by, for example the following step.

[0039] As the particulate substance S contained in the raw material for firing, there is used a particulate substance selected from at least one kind of ceramic (selected from the group consisting of silicon carbide, silicon nitride, cordierite, alumina, mullite, zirconia, zirconium phosphate, aluminum titanate, titania and combinations thereof), a Fe-Cr-Al type metal, a nickel type metal, metallic Si and SiC, and the like. Thereto are added a binder (e.g. methyl cellulose or

hydroxypropoxymethyl cellulose), a surfactant, water, etc. to produce a plastic puddle.

[0040] The plastic puddle is subjected to, for example, extrusion molding to form a honeycomb molded body having a large number of through-holes divided by partition walls and extending in the axial direction of the material.

[0041] The honeycomb molded body is dried by, for example, a microwave or hot air and then fired, whereby a honeycomb segment 12 such as shown in Fig. 1(a) can be formed. The honeycomb segment can be allowed to have a preferred shape mentioned in the above-mentioned first aspect of the present invention.

[0042] Next, by employing a step of applying a bonding agent for forming a bonding layer, on the outer wall of the honeycomb segment and a step of bonding a plurality of such segments into one piece, a honeycomb structure is formed.

[0043] The important characteristic of the second aspect of the present invention lies in that the bonding agent applied in the bonding step of forming a bonding layer contains a particulate substance A having an average particle diameter of  $1/100$  to  $1/2$ , more preferably  $1/75$  to  $1/3$ , most preferably  $1/50$  to  $1/4$  relative to the average particle diameter of the particulate substance S used in the formation step. By firing of a raw material for firing which contains a particulate substance S, open pores and unevenness appear on the surface of the outer wall of honeycomb segment. In this case, since the bonding agent contains a particulate substance A having an average particle diameter of the above-mentioned range, the particulate substance A enters the open pores or concave portions on the outer wall surface, the adhesivity between the bonding layer and the outer wall is improved owing to an anchor effect, and the thermal conductivity at their interface is improved.

[0044] As the particulate substance A, there is preferred at least one kind of inorganic powder selected from a ceramic (selected from the group consisting of silicon carbide, silicon nitride, cordierite, alumina, mullite, zirconia, zirconium phosphate, aluminum titanate, titania and combinations thereof), a Fe-Cr-Al type metal, a nickel type metal, metallic Si and SiC, and the like. More preferably, the particulate substance A is the same kind of material as the particulate substance S used in the formation step.

[0045] The bonding agent is preferred to further contain at least one kind of colloidal sol (e.g. silica sol or alumina sol), at least one kind of inorganic fiber (e.g. ceramic fiber), an inorganic binder, an organic binder, etc. Also preferably, the bonding agent contains a liquid component in addition to the above-mentioned solid components, for easy application. More preferably, the bonding agent is slurry of a liquid component and a solid component.

[0046] There is no particular restriction as to the method for applying the bonding agent on the outer wall. The application can be conducted by, for example, spraying, coating with a brush, a hair pencil or the like, or dipping.

[0047] In the second aspect of the present invention, one kind of bonding agent may be applied once but may be applied in plurality of times. Also, two or more kinds of bonding agents may be applied in two or more times. In this case, as shown in Fig. 3, it is preferred that the bonding step comprises a step of applying an intermediate layer agent in order to form at least one intermediate layer 84 on at least one of two outer walls 7 to be bonded with each other, preferably on both of them, and a step of applying an adhesive in order to form at least one adhesive layer 82. In this case, the intermediate layer agent to be applied directly on the outer wall is preferred to contain a particulate substance A having an average particle diameter of the above-mentioned range. By allowing the bonding step to comprise such steps, it is possible to allow the intermediate layer 84 formed on the outer wall 7, to have good adhesivity with the outer wall 7 and also allow the adhesive layer 82 to have good bonding strength. The thus-formed bonding layer 8 is constituted by a plurality of layers comprising at least one intermediate layer 84 and at least one adhesive layer 82, and the bonding agent comprises an intermediate layer agent and an adhesive.

[0048] Both the intermediate layer agent and the adhesive preferably contain a solid component and a liquid component. Further, they are each preferred to be slurry. The solid component of the intermediate layer agent or the adhesive preferably contains a component selected from those shown above as preferred components for bonding agent. There is no particular restriction as to the method for applying the intermediate layer agent or the adhesive. They can be applied by the same method as for the bonding agent.

[0049] The adhesive is preferably applied on the already applied intermediate layer agent. In this case, the intermediate layer agent is applied and subjected to drying, heating, firing, etc. and then the adhesive may be applied; or, after the application of the intermediate layer agent but with no drying, heating, firing or the like, the adhesive may be applied. Further, when the intermediate layer agent is applied only on one side wall 7, the adhesive may be applied directly on other side wall 7; in this case, there is no restriction as to the order of application of the intermediate layer agent and the adhesive.

[0050] After the bonding agent has been applied as above, individual segments are bonded into one piece to form a honeycomb structure. Then, depending upon the kind of the adhesive used, drying and/or firing is conducted further, whereby higher adhesivity can be obtained.

[0051] Next, description is made on the third aspect of the present invention, i.e. a process for production of honeycomb structure as the third aspect of the present invention.

[0052] In the process for production of honeycomb structure, which is the third aspect of the present invention, first, a honeycomb segment is formed. As in the second aspect of the present invention, there is no particular restriction as

to the method for producing the honeycomb segment, and the honeycomb segment can be produced by the same step as employed in the second aspect of the present invention.

[0053] Next, the formed honeycomb segments are bonded by a bonding step to form a honeycomb structure. The bonding step comprises a step of applying a bonding agent in order to form at least one bonding layer on the outer wall 7 (of honeycomb segment) to be bonded, and a step of bonding the resulting honeycomb segments into one piece. The important characteristic of the third aspect of the present invention lies in that the bonding agent contains a liquid having a surface tension of 70 dyn/cm or less, preferably 20 dyn/cm or more at 25°C. The bonding agent generally contains a solid component and a liquid component and, by containing a liquid component having a surface tension of the above-mentioned range, can prevent formation of interface cracks which takes place by the shrinkage of bonding agent during drying or heating.

[0054] In the bonding step of the third aspect of the present invention, only one kind of bonding agent may be applied on the outer wall of honeycomb segment. However, it is also possible to apply an intermediate layer agent such as mentioned in the second aspect of the present invention and then apply an adhesive thereon. In this case, the above liquid may be contained in at least either of the intermediate layer agent and the adhesive, preferably in at least the adhesive. It is also preferred to produce a honeycomb structure by combining the second aspect of the present invention and the third aspect of the present invention.

[0055] The above-mentioned liquid having a surface tension of 70 dyn/cm or less, preferably 20 dyn/cm or more at 25°C can be appropriately obtained by adding, for example, an organic liquid having a density close to that of water and a small surface tension, to water to obtain a liquid containing the organic liquid and water. The organic liquid is preferred to be well miscible with water, have a density of 0.9 to 1.1 g/cm<sup>3</sup> at 25°C and a surface tension smaller than that of water, for example, 10 to 50 dyn/cm at 25°C, and have an affinity with water. As specific examples, there are mentioned dimethylformamide, acetic acid, ethyl benzoate and ethyl formate.

[0056] When the honeycomb structure produced according to the second and/or third aspect of the present invention is used in a filter, particularly in a DPF or the like, the open end faces of through-holes of honeycomb segment are preferably plugged alternately by a sealant and more preferably plugged so that each end face of honeycomb segment looks checkerboard pattern. Plugging by a sealant can be conducted by masking honeycomb segment through-holes that are not to be plugged, applying a slurry-state sealant to each open end face of honeycomb segment, and drying and firing the resulting honeycomb segment. In this case, the plugging is preferably conducted during the above-mentioned steps for honeycomb segment production, that is, after molding of honeycomb segment and before firing, because the firing step may be once. However, the plugging may be conducted after firing, or at any timing after molding. The material for sealant can be appropriately selected from the above-mentioned group of preferred raw materials for honeycomb segment, but is preferably the same raw material as used for honeycomb segment.

[0057] In the present invention, a catalyst may be loaded on the honeycomb structure. The loading may be conducted by a method ordinarily employed by those skilled in the art. The catalyst loading can be conducted, for example, by wash-coating of catalyst slurry and subsequent drying and firing. This step as well may be conducted at any timing after molding of honeycomb segment.

[0058] Hereinafter, the present invention is specifically described by way of Examples. However, the present invention is in no way restricted by these Examples.

#### (Examples and Comparative Examples)

##### (Production of honeycomb segments)

[0059] As a raw material for firing, there were mixed a SiC powder (a particulate substance S) and a metallic Si powder in mass proportions shown in Table 1. Thereto were added methyl cellulose, hydroxypropoxymethyl cellulose, a surfactant and water to produce a plastic puddle. This material was subjected to extrusion molding, followed by drying using a microwave and hot air, to obtain honeycomb molded bodies A and B each having a partition wall thickness of 380 µm, an outer wall thickness of 500 µm, a cell density of about 31.0 cells/cm<sup>2</sup> (200 cells/in.<sup>2</sup>), a square section of 35 mm x 35 mm, a length of 152 mm. The through-holes of each honeycomb segment were plugged with the same material as used in production of honeycomb segment so that each two adjacent through-holes were plugged at the opposite side end each other (plugged alternately) and each end face of honeycomb segment looked checkerboard pattern. Each resulting honeycomb segment was dried, degreased at about 400°C in the air, then fired at about 1,450°C in an Ar inert atmosphere to obtain honeycomb segments A and B of Si-bonded SiC.



Table 1

Honeycomb segment	Average particle diameter of SiC ( $\mu\text{m}$ )	Amount of SiC used (mass %)	Average particle diameter of metallic Si ( $\mu\text{m}$ )	Amount of metallic Si used (mass %)	Average pore diameter ( $\mu\text{m}$ )	Porosity (%)	Four-point bending strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Thermal conductivity (W/mK)
A	32.6	80	4	20	10	45	20	15	23
B	50	70	4	30	15	40	35	25	35

(Production of adhesives)

[0060] Water and dimethylformamide were used as a liquid component according to a composition shown in Table 2. Clay as an inorganic binder was mixed into an aluminosilicate-based fiber having an average particle diameter of 100  $\mu\text{m}$ , particulate silicon carbide having an average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$ , zirconium silicate and a 40 mass % aqueous silica sol solution. Thereto was added water of an amount shown in Table 2. Kneading was conducted for 30 minutes using a mixer to obtain adhesives A and B. The surface tensions of liquid components were measured by a capillary method.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Table 2

Adhesive	Aluminosilicate fiber (mass %)	Silicon carbide (mass %)	Silica sol (mass %)	Clay (mass %)	Water (mass %)	Dimethyl- formamide (mass %)	Surface tension of liquid component (dyn/cm)	Thermal conductivity (W/mK)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
A	32	37	20	1	8	2	60	0.3	1
B	32	37	20	1	10	-	72	0.9	1.7

(Production of intermediate layer agents)

[0061] There were mixed particulate silicon carbide (a particulate substance A) having an average particle diameter shown in Table 3 and a 40 mass % aqueous silica sol solution. Thereto was added water to obtain slurry, whereby intermediate layer agents A to D were produced.

Table 3

Intermediate layer agent	Silicon carbide (mass %)	Average particle diameter ( $\mu\text{m}$ )	Silica sol (mass %)	Water (mass %)
A	37.5	3	25	37.5
B	37.5	11	25	37.5
C	37.5	0.2	25	37.5
D	37.5	20	25	37.5

(Examples 1 to 5 and Comparative Examples 1 to 4)

[0062] An intermediate layer agent was coated on the outer wall of a honeycomb segment in a thickness of about 30  $\mu\text{m}$  and then an adhesive was coated thereon, in a combination shown in Table 4. Then, honeycomb segments were bonded into one piece in a combination shown in Table 4, to produce honeycomb structures for DPF, of 144 mm (5.66 in.) x 152 mm (6 in.). The interface between outer wall and bonding layer, of each honeycomb structure was observed using an optical microscope to examine the extent of cracks generation. The results are shown in Table 4. The thermal conductivities of the outer wall, bonding layer and circumferential layer of honeycomb segment were independently determined by a laser flash method; they were substituted into the formula (1) to determine an X value. The X value is shown in Table 4.

[0063] Each of the honeycomb structures obtained in Examples 1 to 5 and Comparative Examples 1 to 4 was installed to the exhaust line of a 3-liter direct injection diesel engine. The engine was operated using a diesel oil containing 30 ppm of a Ce fuel additive produced by Rhodia and a specified amount of soot was deposited on the honeycomb structure. Subsequently, the honeycomb structure was heated to 600°C using a propane burner; the honeycomb structure inside was converted to a 18% oxygen concentration by the switch of a by-pass valve, to burn the soot deposited on the honeycomb structure to regenerate the honeycomb structure. The amount of soot deposited was increased by each 2 g/liter starting from 4 g/liter; and the deposited soot amount at which cracks were seen at the end face of honeycomb structure in microscope observation, was measured and taken as maximum soot amount. The results are shown in Table 4.

Table 4

	Honeycomb segment	Adhesive	Intermediate layer agent	X value	Result of interface observation	Maximum soot amount (g/liter)
Example 1	A	A	-	0.9	No crack	10
Example 2	A	B	A	0.85	No crack	12
Example 3	A	B	B	0.7	No crack	12
Example 4	A	A	A	0.98	No crack	12
Example 5	B	A	-	0.95	No crack	12
Comp. Example 1	A	B	-	0.5	Partially cracked	8
Comp. Example 2	A	B	C	0.5	Partially cracked	8
Comp. Example 3	A	B	D	0.3	Wholly cracked	6
Comp. Example 4	B	B	-	0.55	Partially cracked	8

[0064] As shown in Table 4, the honeycomb structures of Examples 1 to 5 showed no crack at initial interface observation and indicated good adhesion between the outer wall and the bonding layer. Further, as compared with the honeycomb filters of Comparative Examples 1 to 4, the honeycomb filters of the present invention were large in maximum soot amount and apparently superior in durability.

#### Industrial Applicability

[0065] As described above, in the honeycomb structure according to the first aspect of the present invention, since X of the formula (1) is 0.6 or more, adhesion at interface between outer wall and bonding layer was good and durability was good. Further, the honeycomb structure of the present invention could be produced favorably according to the second and/or third aspect. The honeycomb structure of the present invention can be used particularly suitably in a DPF. However, since the advantage of the present invention lies in that the excessive temperature increase of honeycomb structure can be prevented and the temperature distribution inside honeycomb structure can be uniformized, the application of the present honeycomb structure is not restricted to the DPF alone.

#### Claims

1. A honeycomb structure formed by bonding a plurality of honeycomb segments into one piece, via a bonding layer, the honeycomb segment having an outer wall, partition walls provided inside the outer wall, and a large number of through-holes divided by the partition walls and extending in the axial direction of the segment, characterized by comprising the outer wall and the bonding layer having a relation of

$$d/[(\kappa a/d_a) + (\kappa C/d_c)] \geq \kappa \geq d/[(\kappa a/d_a) + (\kappa C/d_c)] \times 0.6$$

wherein  $\kappa C$  (W/mK) and  $d_c$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of the outer wall,  $\kappa a$  (W/mK) and  $d_a$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of the bonding layer formed on the outer wall, and  $\kappa$  (W/mK) and  $d$  (cm) are respectively the thermal conductivity and thickness of a layer which is the sum of the outer wall and the bonding layer.

2. A honeycomb structure according to Claim 1, characterized in that the outer wall is formed by firing of a raw material containing a particulate substance S, and the bonding layer contains a particulate substance A having an average particle diameter of 1/100 to 1/2 relative to the average particle diameter of the particulate substance S.
3. A honeycomb structure according to Claim 2, characterized in that the bonding layer comprises an intermediate layer containing a particulate substance A having an average particle diameter of 1/100 to 1/2 relative to the average particle diameter of the particulate substance S and formed directly on the outer wall, and an adhesive layer.
4. A honeycomb structure according to any of Claims 1 to 3, characterized in that the bonding layer comprises a layer formed from a raw material containing a liquid having a surface tension of 70 dyn/cm or less at 25°C.
5. A honeycomb structure according to Claim 4, characterized in that the liquid contained in the raw material of the bonding layer contains water and an organic liquid having, at 25°C, a density of 0.9 to 1.1 g/cm<sup>3</sup> and a surface tension smaller than that of water.
6. A honeycomb structure according to any of Claims 1 to 5, characterized in that the bonding layer contains a ceramic.
7. A honeycomb structure according to any of Claims 1 to 6, characterized in that the honeycomb segment contains silicon carbide or a silicon-silicon carbide composite material as a major component.
8. A honeycomb structure according to any of Claims 1 to 7, characterized in that predetermined through-holes of a honeycomb segment are plugged at one end face of the segment and the remaining through-holes of the segment are plugged at another end face of the segment.
9. A honeycomb structure according to any of Claims 1 to 8, characterized in that at least 70% by volume of the

structure is constituted by honeycomb segments having a sectional area of 900 to 10,000 mm<sup>2</sup>.

5 10. A process for producing a honeycomb structure set forth in any of Claims 1 to 9, which comprises a formation step of forming a honeycomb segment having an outer wall, partition walls provided inside the outer wall, and a large number of through-holes divided by the partition walls and extending in the axial direction of the segment, and a bonding step of bonding the honeycomb segments to produce the honeycomb structure, **characterized in that** the formation step comprises a firing step of firing a raw material containing a particulate substance S, the bonding step comprises a step of applying a bonding agent to form a bonding layer, on the outer wall and a step of bonding the resulting honeycomb segments into one piece, and the bonding agent contains a particulate substance A having an average particle diameter of 1/100 to 1/2 relative to the average particle diameter of the particulate substance S in the raw material for firing.

10 11. A process for producing a honeycomb structure according to Claim 10, **characterized in that** the step of applying a bonding agent to form a bonding layer comprises a step of applying, on the outer wall of the honeycomb segment, an intermediate layer agent to form at least one intermediate layer and a step of applying an adhesive to form at least one adhesive layer.

15 12. A process for producing a honeycomb structure set forth in any of Claims 1 to 9, which comprises a formation step of forming a honeycomb segment having an outer wall, partition walls provided inside the outer wall, and a large number of through-holes divided by the partition walls and extending in the axial direction of the segment, and a bonding step of bonding the honeycomb segments to produce a honeycomb structure, **characterized in that** the bonding step comprises a step of applying a bonding agent to form at least one bonding layer, on the outer wall and a step of bonding the resulting honeycomb segments into one piece, and the bonding agent contains a liquid having a surface tension of 70 dyn/cm or less at 25°C.

20 25 13. A process for producing a honeycomb structure according to Claim 12, **characterized in that** the liquid having a surface tension of 70 dyn/cm or less at 25°C contains water and an organic liquid having, at 25°C, a density of 0.9 to 1.1 g/cm<sup>3</sup> and a surface tension smaller than that of water.

FIG. 1(a)

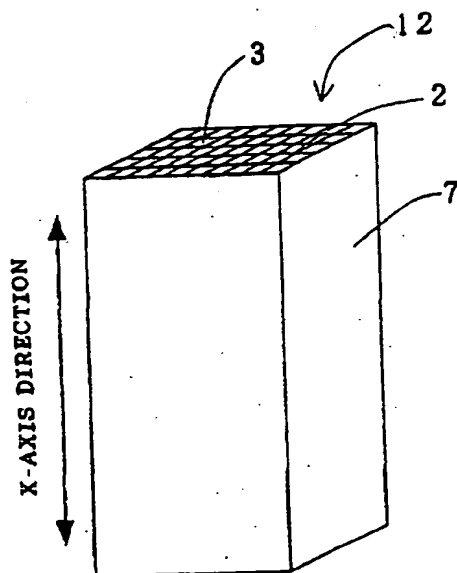


FIG. 1(b)

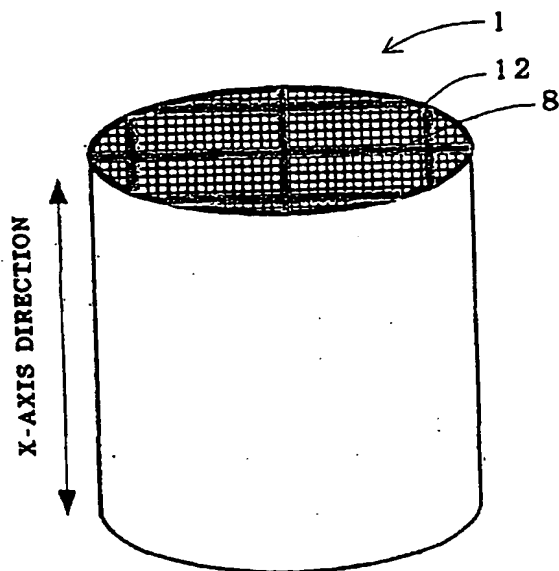


FIG. 1(c)

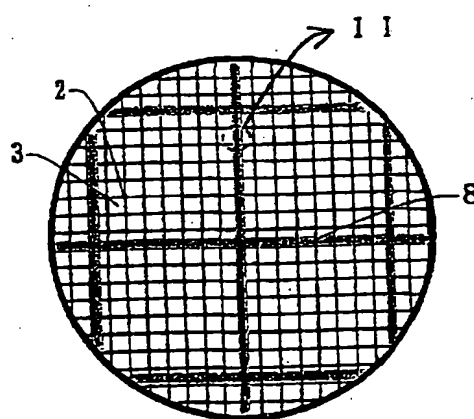




FIG. 2

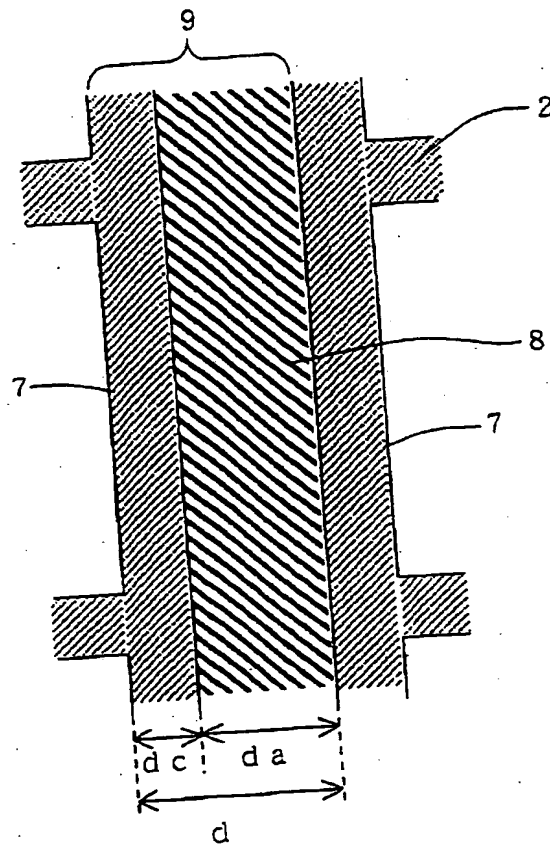


FIG. 3

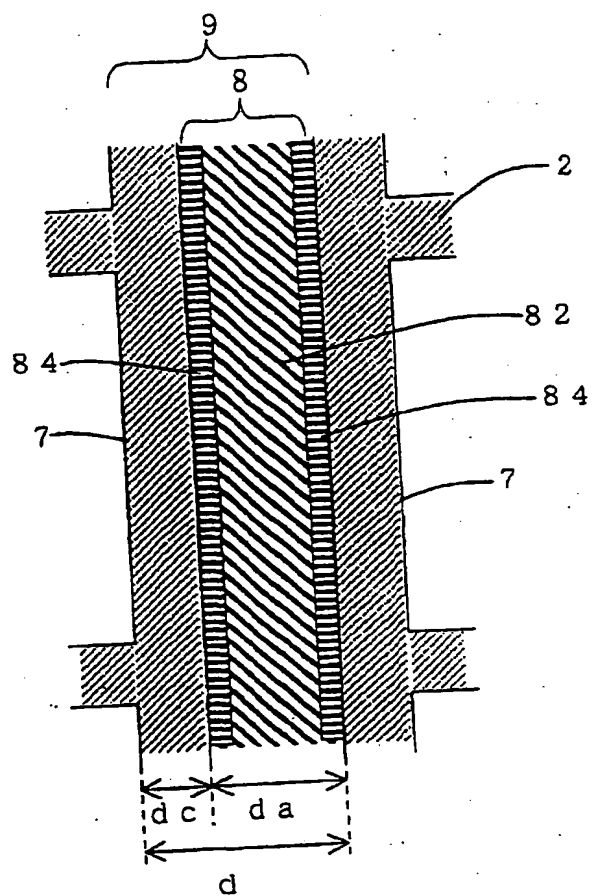


FIG. 4(a)

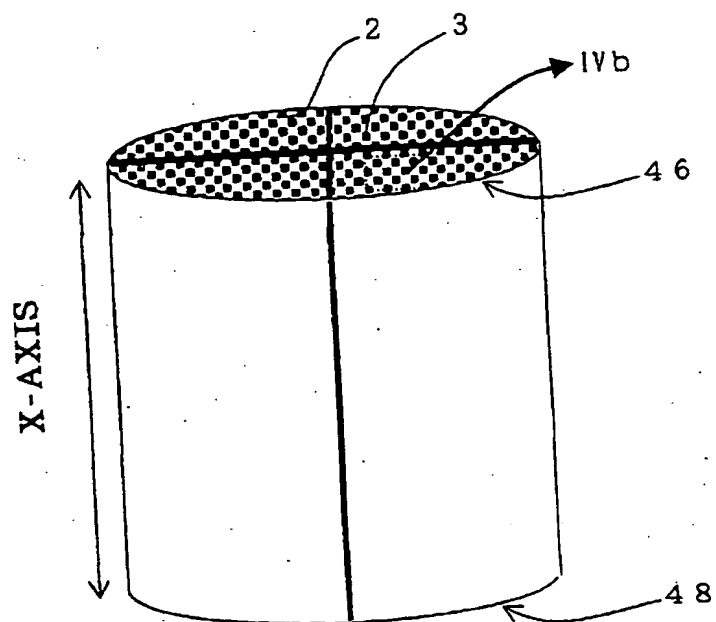


FIG. 4(b)

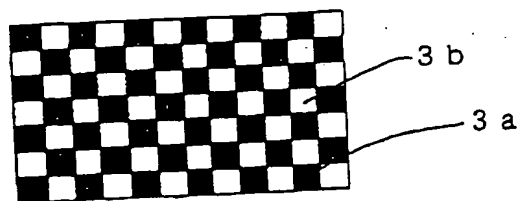


FIG. 5(a)

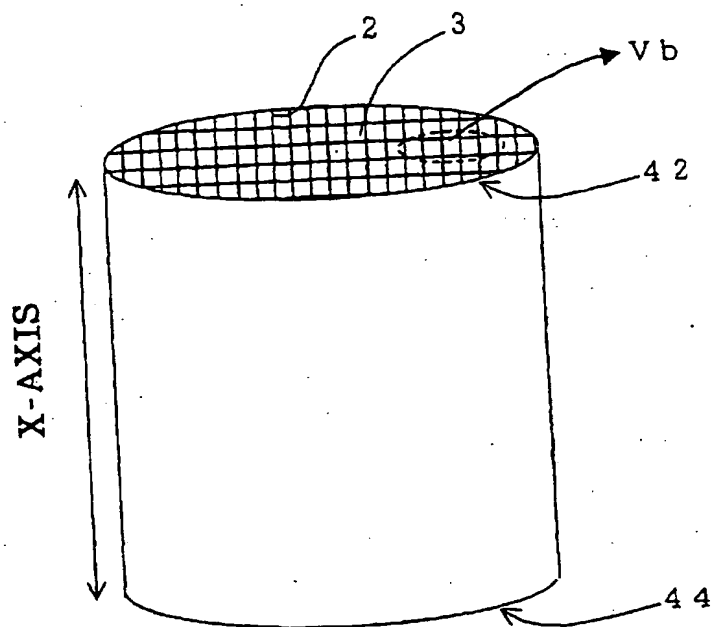
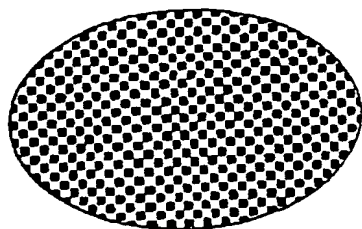


FIG. 5(b)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11903

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>1</sup> F01N3/02, B01J35/04, B01D53/86, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>1</sup> F01N3/02, B01J35/04, B01D53/86, B01D39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-273137 A (Ibiden Co., Ltd.), 24 September, 2002 (24.09.02), Column 1, lines 2 to 31 (Family: none)	1-13
A	WO 01/51173 A (NGK Insulators, Ltd.), 19 July, 2001 (19.07.01), Table 1 & JP 2001-190916 A	1-13
A	JP 2001-190917 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Table 1 (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 February, 2003 (18.02.03)Date of mailing of the international search report  
11 March, 2003 (11.03.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**